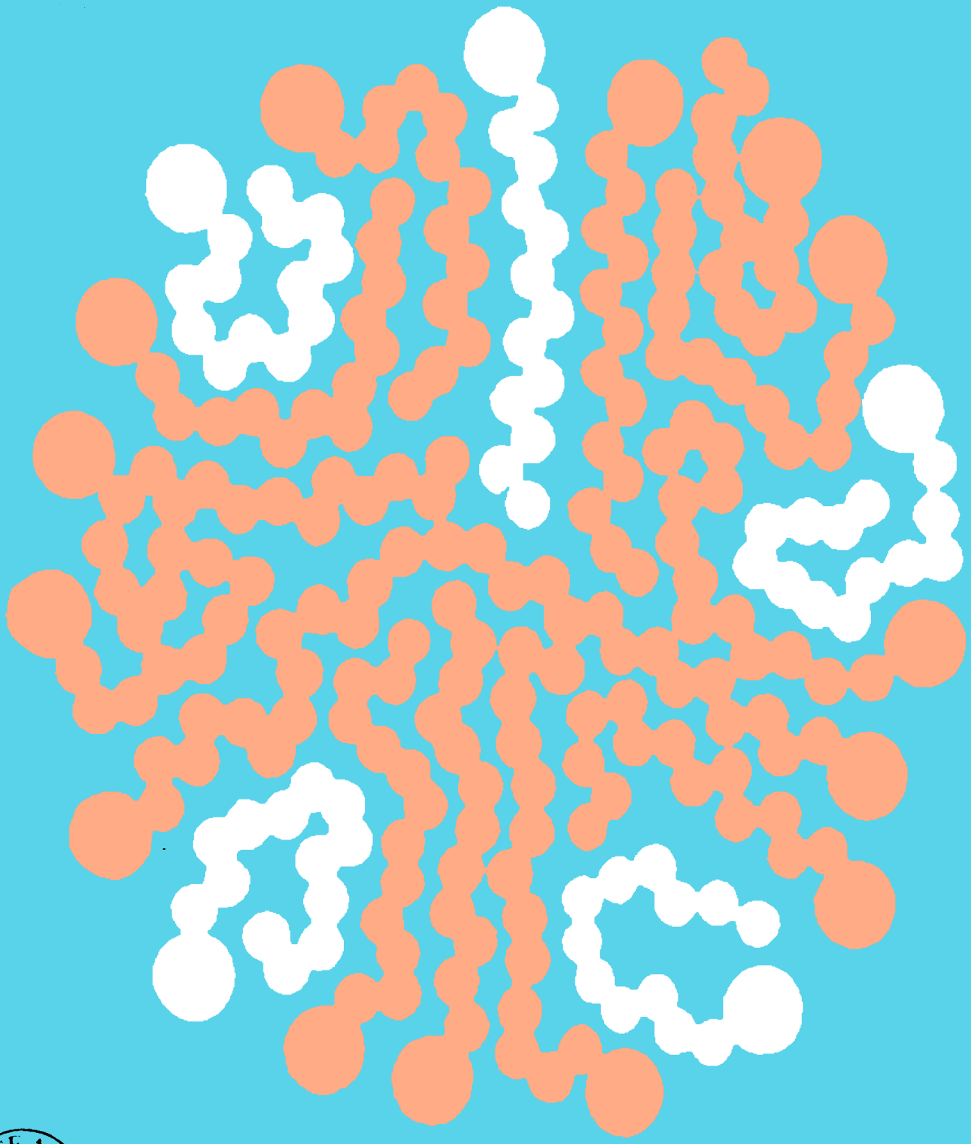
QUÍMICA COLOIDAL

E.D.Schukin, A.V.Pertsov, E.A.Amélina



Editorial Mir Moscú

En el año 1988 Mir edita:

Stromberg A. (dirigido por)
PROBLEMAS DE TERMODINÁMICA QUÍMICA

La colleción está constituida por más de 800 problemas polivariantes que ilustran las regularidades fundamentales con las cuales tropezará el futuro especialista en la práctica, trabajando en empresas, institutos de investigación científica o en burós de diseño.

Cada parágrafo, como regla, reúne 30 problemas de cálculo polivariantes. Todos los problemas van acompañados de sus respuestas. Cada nuevo párrafo comienza por una breve introducción teórica cuyo objetivo consiste en recordar las nociones y ecuaciones de cálculo fundamentales. Al mismo tiempo los autores brindan unos cuantos ejemplos con las correspondientes soluciones. Todas las magnitudes físico-químicas se dan en el sistema SI.

A pesar de la sencillez aparente de los problemas presentados, su solución para muchos estudiantes representa ciertas dificultades porque la dimensión de la magnitud mencionada en la condición del problema, con frecuencia, no coincide con la dimensión de la misma magnitud en la ecuación de cálculo. En ocasiones, es preciso calcular las magnitudes buscadas recurriendo a otras relaciones conocidas por el estudiante. Recomendamos esta recopilación de problemas a estudiantes de especialidades químico-tecnológicas de centros de enseñanza técnica superior.

Е. Д. ЩУКИН, А. В. ПЕРЦОВ, Е. А. АМЕЛИНА

КОЛЛОИДНАЯ ХИМИЯ

Издательство Московского
университета

QUÍMICA COLOIDAL

E.D.Schukin, A.V.Pertsov, E.A.Amélina

Editorial Mir Moscú

Traducido del ruso por
K. STEINBERG

На испанском языке

Impreso en la URSS

ISBN—5—03—000608—7

© Издательство Московского университета, 1982 г.
© traducción al español ampliada y modificada, editorial Mir, 1988

Prefacio 7

Introducción 9

Capítulo I. Fenómenos superficiales y la estructura de la interfase en sistemas unicomponentes 20

§ 1. Algunas relaciones de la termodinámica de la superficie de ruptura en un sistema unicomponente 20
§ 2. Energía superficial y las interacciones intermoleculares en la fase condensada 27
§ 3. Influencia de la curvatura de la superficie sobre el equilibrio en un sistema unicomponente 36
§ 4. Métodos de determinación de la energía superficial libre específica . . . 43
Bibliografía 50

Capítulo II. Fenómenos de adsorción; estructura y propiedades de las capas de adsorción 51

§ 1. Fundamentos de la termodinámica de adsorción. Ecuación de Gibbs . . . 52
§ 2. Estructura y propiedades de las capas de adsorción en la divisoria agua—aire 61
§ 3. Clasificación de las sustancias tensoactivas y el surtido moderno de sustancias tensoactivas sintéticas 83
Bibliografía 91

Capítulo III. Interfases condensadas. Fenómenos de humectación 93

§ 1. Límites de separación entre las fases condensadas en sistemas bicomponentes 93
§ 2. Adsorción en los límites de separación de las fases condensadas 99
§ 3. Humectación y esparcimiento 107
§ 4. Utilización de las sustancias tensoactivas para gobernar los procesos de humectación y de humectación selectiva 118
§ 5. Flotación 122
Bibliografía 125

Capítulo IV. Formación de sistemas dispersos 126

§ 1. Fundamentos de la termodinámica de los sistemas dispersos 126
§ 2. Fundamentos termodinámicos de formación de los gérmenes de la fase nueva 133
§ 3. Cinética del surgimiento de los gérmenes de la nueva fase en un sistema metaestable 143
§ 4. Velocidad de crecimiento de las partículas de la nueva fase 146
§ 5. Formación de los sistemas dispersos por condensación 142
§ 6. Procesos de dispersión en la naturaleza y en la técnica 154
Bibliografía 159

Capítulo V. Propiedades cinético-moleculares de los sistemas dispersos 156

§ 1. Movimiento browniano y difusión en los sistemas coloidales 156
§ 2. Algunas relaciones de la teoría de las fluctuaciones 163
§ 3. Sedimentación en los sistemas dispersos; métodos de sedimentación del análisis de dispersión 166
§ 4. Equilibrio de sedimentación-difusión en los sistemas dispersos. Aplicación de las centrifugadoras para el análisis de dispersión 171
Bibliografía 175

Capítulo VI. Propiedades ópticas de los sistemas dispersos 177

§ 1. Dispersión de la luz por partículas pequeñas (conforme a Rayleigh) . . . 177
§ 2. Propiedades ópticas de los sistemas dispersos al aumentar las dimensiones de las partículas y durante la absorción de la luz por las partículas . . . 193
§ 3. Dispersión de la luz en las fluctuaciones de la concentración 187
§ 4. Nefelometría. Ultramicroscopia 189
Bibliografía 190

Capítulo VII. Propiedades eléctricas de los sistemas dispersos 191

§ 1. Ideas generales acerca de la naturaleza de la doble capa eléctrica y de los fenómenos electrocinéticos 191
§ 2. Fundamentos de la teoría de la estructura de la doble capa eléctrica . . . 195
§ 3. Fundamentos de la teoría de los fenómenos electrocinéticos 205
§ 4. Propiedades eléctricas de los sistemas dispersos libres 210
§ 5. Particularidades de las propiedades eléctricas y de filtración de los sistemas dispersos ligados (diagramas y membranas porosos) 216
§ 6. Influencia de los electrólitos sobre la estructura de la doble capa eléctrica y los fenómenos electrocinéticos. Intercambio iónico 225
§ 7. Fenómenos electrocapilares 233
Bibliografía 235

Capítulo VIII. Sistemas coloidales liófilos 237

§ 1. Condiciones de formación y de estabilidad termodinámica de los sistemas coloidales liófilos 237
§ 2. Emulsiones críticas como sistemas coloidales liófilos 240
§ 3. Fórmación de micelas en las disoluciones de sustancias tensoactivas . . . 244
§ 4. Solubilización en las disoluciones de las sustancias tensoactivas formadoras de micelas; formación de microemulsiones 253
§ 5. Sistemas coloidales liófilos en las dispersiones de sustancias macromoleculares 257
Bibliografía 260

Capítulo IX. Causas generales de destrucción y de estabilidad relativa de los sistemas dispersos liófobos 261

§ 1. La estabilidad de sedimentación y de agregación de los sistemas dispersos. Papel del movimiento térmico 261
§ 2. Interacciones moleculares en los sistemas dispersos 268
§ 3. Factores de estabilización de los sistemas dispersos 276
§ 4. Componente electrostática de la presión de acuñamiento y su papel en la estabilidad de los sistemas dispersos 279
§ 5. Barrera mecánico-estructural 284
§ 6. Cinética de la coagulación 286
§ 7. Influencia de la destilación isotérmica sobre la disminución del grado de dispersión 290
Bibliografía 293

Capítulo X. Particularidades de la estructura, estabilidad y destrucción de los sistemas dispersos liófobos de distinta naturaleza 294

§ 1. Aerosoles 294
§ 2. Espumas y películas espumosas 300
§ 3. Emulsiones y películas de emulsión 309
§ 4. Suspensiones y soles 319
§ 5. Coagulación de los soles hidrófobos mediante los electrólitos 329
§ 6. Acción detergente. Microcapsulación 330
§ 7. Sistemas con el medio de dispersión sólido 333
Bibliografía 334

Capítulo XI. Fundamentos de mecánica físico-química 335

§ 1. Métodos de descripción de las propiedades mecánicas. Bases de reología 336
§ 2. Formación de estructuras en los sistemas dispersos 344
§ 3. Propiedades reológicas de los sistemas dispersos 354
§ 4. Fenómenos físico-químicos en los procesos de deformación y destrucción de los sólidos. Efecto Rebinder 362
Bibliografía 376
Indice de materias 378

Dedicamos este libro a la preclara memoria de nuestro maestro Piotr Alexándrovich Rebínder

Prefacio

El presente libro refleja los capítulos fundamentales de la química coloidal moderna, una extensa rama independiente de la ciencia química que estudia el estado disperso de la sustancia y los fenómenos superficiales en los sistemas dispersos. El libro representa una sinopsis de la experiencia acumulada en muchos años de trabajo científico, pedagógico y metodológico de la colectividad de la cátedra de química coloidal de la Facultad de Química de la Universidad Estatal Lomonósov de Moscú.

El desarrollo de la química coloidal y su enseñanza en la Universidad de Moscú están vinculados indisolublemente con la actividad del Héroe del Trabajo Socialista académico Piotr Alexándrovich Rebínder (3.10.1898—12.07.1972) quien durante 30 años encabezó la cátedra de química coloidal. La aportación fundamental de P. A. Rebínder al proceso de establecimiento de una serie de direcciones básicas de la ciencia química coloidal encontró su reflejo en los cursos de conferencias que dictaba. Fue gran entusiasta de la ciencia y un admirable conferenciante. La recapitulación de las conferencias de P. A. Rebínder preparada bajo su supervisión por la docente K.A. Pospélova (publicada por la Universidad de Moscú en 1950) hasta la fecha sirve de modelo por la claridad de la exposición y por la amplitud con que se abarca la disciplina.

Desde 1973 dirige la cátedra y lee el curso de conferencias para los estudiantes químicos el académico E. D. Schukin. El curso que elaboró incluyó una serie de nuevos apartados y reflejó el aspecto cuantitativo de las cuestiones analizadas de conformidad con el rápido progreso de las direcciones magistrales de la química coloidal. En esta elaboración se tomaron en consideración las sugerencias hechas por P. A. Rebínder, así como por el académico A. N. Frumkin. La recapitulación de este curso general de conferencias leídas en 1973—1980 constituyó, precisamente, la base inicial del presente libro. Al mismo tiempo, en el libro se incluyó material extraído de una serie de cursos especializados elaborados por los autores, el cual, según su opinión, es imprescindible para el curso general, estando asimismo al alcance de los estudiantes.

En el libro se hace uso de los resultados obtenidos en los últimos años en los trabajos llevados a cabo en la cátedra de química coloidal de la Universidad de Moscú y en el laboratorio de la mecánica físico-química del Instituto de Química Física de la Academia de Ciencias de la URSS bajo la dirección y con la participación de los autores y de un grupo de sus colegas.

Especial atención se presta en el libro a aquellas amplias posibilidades (debidas al quimismo específico de las interacciones en los límites interfaciales) que las sustancias tensoactivas abren para gobernar las propiedades y el comportamiento de los sistemas dispersos y de los materiales en las numerosas ramas de la economía nacional.

Los autores, al resolver el problema de elección del material y de la lógica de exposición de la disciplina, tuvieron en cuenta la conexión con las prácticas,

así como los vínculos existentes entre las materias tratadas, y optaron por el orden de disposición ofrecido de los capítulos. Por lo visto, ningún esquema «lineal» de exposición de un sector interdisciplinario tan ramificado de la ciencia como lo es la química coloidal puede considerarse perfecto. Esta es la razón de que en el libro se hacen numerosas referencias tanto a los capítulos anteriores, como a los posteriores; con ello se hace resaltar el nexo intrínseco entre los apartados. El material del que se puede prescindir durante la primera lectura está impreso en gallarda.

El presente libro refleja en cierta medida la especificidad del trabajo de la cátedra de química coloidal en la facultad de química de la Universidad Estatal de Moscú. Este enfoque se manifiesta, por una parte, en la particular atención que prestan los autores a los apartados que corresponden al ámbito de los intereses científicos de la cátedra, y, por otra parte, en el afán de evitar, en la medida de lo posible la duplicación del material comprendido en aquellos apartados contiguos que entran en los cursos de la química física, electroquímica y química de los compuestos macromoleculares. Esto se refiere, en particular, a los problemas como la adsorción por la superficie sólida (por adsorbentes microporosos) a partir de la fase gaseosa; la estructura de la parte densa de la doble capa eléctrica y fenómenos electrocapilares; comportamiento específico de las dispersiones de compuestos macromoleculares y algunos otros. En los casos mencionados, la cuestión se aborda sólo en aquel grado en que el material es químico-coloidal en esencia y resulta absolutamente indispensable por lógica de estructuración del curso. Los interesados podrán hallar los pormenores en los manuales y libros de texto que se mencionan. Los autores opinan que la existencia de una serie de manuales que reflejan la fisonomía científica y la experiencia pedagógica de las escuelas químico-coloidales debe contribuir a un estudio profundo, multifacético y no preconcebido de este importante e interesante campo de la ciencia química.

El curso ofrecido está destinado, en primer término, a los estudiantes de las facultades de química de las universidades. También puede servir de libro de texto para los estudiantes de otras facultades de las universidades, como asimismo de otras instituciones de enseñanza superior, preferentemente aquellas en que la química coloidal se estudia como disciplina independiente. Además, el libro puede utilizarse por el amplio círculo de colaboradores científicos y postgraduados, así como por los ingenieros y tecnólogos ocupados en distintos campos de la ciencia y de la producción relacionados con la aplicación de sistemas dispersos y de fenómenos superficiales.

Introducción

La química coloidal moderna es una rama importante de la ciencia química que estudia las propiedades de la sustancia en estado de dispersión, así como los fenómenos superficiales en los sistemas dispersos.

Se denomina *disperso* un sistema bi- o polifásico, es decir, un sistema heterogéneo en el cual por lo menos una de las fases viene representada por partículas muy pequeñas cuyas dimensiones (por ejemplo, fracciones de micrón), sin embargo, superan considerablemente las moleculares. Semejantes partículas son partículas de *fase* con características mecánicas (reológicas) y físico-químicas inherentes a la fase dada y con un límite explícitamente manifiesto respecto al medio circundante.

El diapasón de los grados de dispersión que examina la química coloidal moderna es muy amplio. Por una parte, son sistemas *altamente dispersos* con las dimensiones de las partículas desde varias decenas de angströms hasta fracciones de micrón, aproximadamente (es decir, fuera del poder de resolución de los microscopios ópticos ordinarios), en la acepción tradicional, los sistemas «dispersos coloidales» para los cuales es característica la participación activa de las partículas en el movimiento browniano con los fenómenos cinético-moleculares que de aquí se desprenden (difusión, ósmosis). Para estos sistemas la superficie interfacial específica S_1 puede constituir decenas y centenares de metros cuadrados por un gramo de fase dispersa. Por otra parte, son sistemas con partículas desde un micrón y más grandes, o sea, con la superficie específica $S_1 \leqslant 1$ m²/g que se pueden denominar, de modo convencional, *gruesamente dispersos*, aunando bajo este concepto también un conjunto muy amplio, por ejemplo, desde polvos finos hasta la grava.

Conforme al estado físico de la fase dispersa y del medio de dispersión para los sistemas bifásicos son posibles las siguientes 9 (o, estrictamente hablando, 8) combinaciones que representaremos por ahora tan sólo mediante varios ejemplos insertados en la tabla 1.

Tabla 1

Sistemas dispersos bifásicos con diferente estado físico de la fase dispersa y del medio de dispersión

Sólida Líquida Gaseosa	5. $Sól_1/Sól_2$ 6. Líq/Sól 7. Gas/Sól	2. Sól/Líq 1. $Líq_1/Líq_2$ 8. Gas/Líq	3. Sól/Gas 4. Líq/Gas 9. —
Fase dispersa / Medio de dispersión	Sólido	Líquido	Gaseoso

1. Gotas de un líquido en otro: dispersiones del tipo $Líq_1/Líq_2$; son emulsiones de todo tipo: leche, látex, petróleo crudo, etc.

2. Sistemas altamente dispersos con la fase dispersa sólida y el medio de dispersión líquido se denominan *soles*, cuando la concentración de la fase dispersa no es grande (cuando las partículas se encuentran aisladas): es un ejemplo de sistema *disperso libre*, y *geles*, cuando la concentración de la fase dispersa es alta y las partículas se agregan formando un sistema *disperso conexo*. En el caso de dispersiones gruesas del tipo Sól/Líq se diferencian *suspensiones* de concentración relativamente pequeña, y *pastas* altamente concentradas.

3 y 4. Los sistemas dispersos con el medio de dispersión gaseoso (en la mayoría de los casos se trata del aire) se unen por el concepto general de *aerosoles*. A éstos pertenecen las dispersiones del tipo Sól/Gas: *polvos* y *partículas pulverulentas* (en dependencia de su grado de dispersión), y del tipo Líq/Gas: *nieblas*. Los humos incluyen con frecuencia la fase dispersa de ambos tipos. De ejemplo de sistema disperso del tipo Sól/Gas sirven los cirros, y del sistema Líq/Gas, los cúmulos.

5. Un ejemplo clásico del sistema disperso del tipo $Sól_1/Sól_2$ lo constituye el llamado vidrio rubí (sol altamente disperso de oro). Al mismo tiempo, esta «casilla» de la tabla está representada con abundancia por todo tipo posible de rocas, materiales de construcción, diversas aleaciones y materias plásticas.

6. Pertenecen a las dispersiones del tipo Líq/Sól terrenos y suelos húmedos, así como tejidos de los organismos vivos estructurados, en grado considerable, por células.

7. Las dispersiones del tipo Gas/Sól son diversos materiales *porosos* naturales y artificiales: hormigón alveolar, plásticos celulares, diferentes sorbentes y catalizadores.

8. Un ejemplo del sistema disperso del tipo Gas/Líq lo representa el líquido que comienza a hervir. Las dispersiones altamente concentradas de este tipo son las *espumas*.

9. Generalmente, las mezclas de gases son sistemas homogéneos. No obstante, incluso en este caso es necesario tomar en consideración la **microheterogeneidad** específica debida a las fluctuaciones de la densidad. Precisamente por la existencia de fluctuaciones de la densidad y por la dispersión de la luz en éstas se explica el color azul del cielo: si la atmósfera fuese completamente homogénea («ópticamente vacía»), el cielo resultaría negro.

Estos ejemplos de objetos que nos interesan demuestran que el estado de dispersión debe calificarse como el más difundido de la sustancia: en la naturaleza, en la vida cotidiana, en la tecnología química, en la industria en su totalidad y en la agricultura.

En cualesquiera sistemas heterogéneos, en particular, en altamente dispersos, la naturaleza de las fronteras entre las partículas de la fase dispersa y el medio de dispersión, así como la estructura molecular de estas fronteras y las interacciones físico-químicas en las mismas, se determinan por numerosos fenómenos y procesos característicos para el sistema dado.

A éstos pertenecen: a) en primer lugar, todos los fenómenos multifacéticos **de humectación** que se pueden observar en los capilares de los suelos y de las plantas, cuando se aplican recubrimientos, se eliminan por lavado las impurezas de las superficies en los procesos de flotación, etc;

b) todos **los procesos de engendramiento de una nueva fase** —que en las etapas iniciales siempre es altamente dispersa— en las condiciones de metaestabilidad de la fase inicial (fase madre): en los procesos meteorológicos y geológicos, en la metalurgia, en el curso de solidificación de las sustancias aglutinantes minerales, etc.;

c) todas **las manifestaciones de adhesión** —adherencia de las superficies— tanto de partículas pequeñas, como de partes de superficies macroscópicas: en los procesos de fricción en los grupos de máquinas y mecanismos (así como en las articulaciones de los animales), durante el proceso de dispersión, o sea, trituraciones gruesa y fina de diferentes materiales, en el curso de conformación de estructuras espaciales creadas por las partículas de la fase dispersa, por ejemplo, de suspensión arcillosa; etc.

Por el carácter de las interacciones moleculares en la superficie de separación de las fases todos los sistemas dispersos pueden dividirse en dos grandes grupos. Son, por una parte, *los sistemas liófilos* para los cuales es característico un alto grado de «parentesco» entre la fase dispersa y el medio de dispersión y, en correspondencia, de compensación de los enlaces en la superficie de separación, o sea, el carácter «liso» de la superficie de separación; semejantes sistemas coloidales, por ejemplo, emulsiones críticas, pueden formarse espontáneamente y revelan plena estabilidad termodinámica tanto respecto a la agregación en macrofases, como respecto a la dispersión hasta dimensiones moleculares de las partículas. Por otra parte, éstos son los diversos sistemas *liófobos* —coloidales y de dispersión gruesa— en los cuales la fase dispersa y el medio de dispersión tienen menor «parentesco», y la diferencia entre la composición química y estructura de las fases colindantes se manifiesta en el carácter no compensado de las fuerzas superficiales (en el exceso de energía) en el límite interfacial. Semejantes sistemas son termodinámicamente inestables y requieren una estabilización especial. A éstos pertenecen todos los aerosoles, espumas, numerosas emulsiones, soles, etc. Entre unos y otros sistemas no se puede trazar una divisoria nítida, razón por la cual se ofrece la posibilidad de analizar un amplio surtido de estados intermedios.

El estudio de los fenómenos superficiales abre el camino para regular estos fenómenos e interacciones en la naturaleza, así como para controlarlos en la técnica. Este objetivo se consigue por medio de acciones mecánicas, eléctricas y térmicas y un enorme arsenal de sustancias tensoactivas. Estas sustancias, una vez introducidas en cantidades muy pequeñas en el interior de la fase, se concentran espontáneamente en la superficie de separación; durante la formación de una monocapa densa se puede hablar, en esencia, acerca de la concentración al 100%. Estas capas de *adsorción* permiten modificar radicalmente las propiedades de la superficie de separación, la interacción de las fases y los procesos que aquí transcurren.

De ejemplos característicos pueden servir los siguientes.

1. **Modificación en la dirección necesaria de la naturaleza molecular de la superficie de separación de las fases como resultado de adsorción** de las sustancias tensoactivas. Se trata de: *hidrofilización* de las superficies (cuando se eliminan por lavado las impurezas de grasas y de carbón, cuando se aplican pesticidas a las hojas de las plantas y a la caparazón quitinosa de los insectos, con el fin de apartar por medio del agua el petróleo residual durante la inundación fuera del campo); *hidrofobización* (durante el tratamiento de las telas, de partículas de mena al enriquecerlas por flotación); *oleofilización* (de pigmentos introducidos en la pintura, de poros en la roca petrolífera cuando se pone en explotación un pozo), «activación» de distintos rellenos (incluyendo la caolina, la tiza en las gomas blancas, en el polietileno, etc.).

2. **Regulación de los procesos químicos coloidales** es decir, **microheterogéneos**, en particular, tales como la *solubilización* (inclusión de los componentes oleosolubles en los núcleos hidrocarbúricos de las micelas que son una especie de agregados fásicos de las moléculas tensoactivas); así, los ácidos cólicos y sus sales condicionan el transporte y la asimilación de las grasas en el organismo. La adsorción que es la concentración debido a la actividad superficial de sustancias biológicamente activas en las superficies de separación de las células y en las superficies intracelulares, determina la posibilidad del desarrollo intenso de los procesos de catálisis fermentativa, del metabolismo o, por ejemplo, la acción farmacológica de muchos medicamentos.

3. El papel de las interacciones físico-químicas en los límites interfaciales y las posibilidades universales de las sustancias tensoactivas en cuanto al control de éstas, se manifiesta

con especial claridad en **la regulación de la estabilidad**: en el aseguramiento de la estabilidad y en la destrucción de los más diversos sistemas dispersos. Así, por ejemplo, las emulsiones naturales de las grasas en agua —la leche— vienen estabilizadas por las moléculas tensoactivas de albúminas, y las emulsiones del caucho natural en el látex de las plantas caucheras se estabilizan por las albúminas vegetales tensoactivas. La estabilización de los sistemas dispersos con la ayuda de las sustancias tensoactivas se utiliza en la polimerización de látex, en la producción de emulsoles (líquidos refrigerantes y lubricantes aplicados en forma de emulsiones acuosas) para la elaboración de metales por corte, en la preparación de dispersiones de los pesticidas, herbicidas, insecticidas y fungicidas para la agricultura, etc. Sin la estabilización con la ayuda de las sustancias tensoactivas es imposible la obtención de diferentes espumas, incluyendo espumas múltiples contraincendios. Las películas más finas, las llamadas películas negras, formadas por las disoluciones de sustancias tensoactivas jabonoides en las condiciones determinadas poseen una estabilidad muy alta y pueden servir de modelo elemental de biomembranas.

Por otra parte, el descubrimiento del mecanismo de los fenómenos superficiales y de la adsorción proporciona los medios para una disminución brusca de la estabilidad, o sea, para **la destrucción** de los sistemas dispersos. A este ámbito pertenecen el desemulsionamiento del petróleo natural que incluye hasta la mitad de agua salada; la precipitación de sistemas aerodispersos nocivos: de humos y de polvo, incluyendo el polvo de las rocas de silicatos que provoca graves enfermedades pulmonares, el polvo detonante como, por ejemplo, el de carbón, y, en las condiciones determinadas, también el de harina, de azúcar y el originado por la elaboración de materiales polímeros; la extracción por adsorción de impurezas durante la depuración de aguas servidas; la extinción de las espumas en los campos en que éstas estorban, por ejemplo, en la producción de levaduras.

4. El medio tensoactivo contribuye a la molienda y, especialmente, a **la dispersión fina** de los cuerpos sólidos y materiales, así como a su elaboración por diferentes métodos de corte. En este caso se hace uso del *efecto Rebinder*: facilitación de la destrucción de los cuerpos en las condiciones de disminución de la energía superficial libre durante el contacto con el medio tensoactivo. Este fenómeno ofrece la posibilidad de una ingerencia radical en los procesos de dispersión y de elaboración, por ejemplo, permite realizar el corte en los casos en que éste, en general, es imposible sin las sustancias tensoactivas, o bien, permite disminuir muchas veces el desgaste de las herramientas.

5. En muchos procesos químico-tecnológicos es insuficiente desmenuzar el material: por regla general, es necesario, además, durante un lapso considerable, poner obstáculos a las fuerzas moleculares que tienden a llevar (en el curso de la disminución espontánea del exceso de energía libre del sistema) a la agregación de las partículas, o sea, a su coagulación y coalescencia. En otras palabras, es preciso realizar procesos intensos de **desagregación, de agitación y de homogeneización**: en las pinturas y barnices, en la cocción del pan, en la industria cerámica durante la preparación de las masas de catalizador, durante la creación de combustibles sólidos, etc. Esta finalidad se consigue controlando los procesos de adhesión de las partículas, con la combinación óptima de las acciones mecánicas (incluyendo las vibracionales) y físico-químicas, es decir, recurriendo a los medios y sustancias tensoactivos.

Así, por ejemplo, el hilado obligatoriamente se «engrasa» lo que asegura la movilidad y la falta de pegadura de los hilos cuando éstos se tejen. Tan sólo un lubricante activo desde el punto de vista de adsorción impide la adhesión molecular en las unidades de fricción, asegurando su funcionamiento óptimo. Las adiciones de sustancias tensoactivas permiten una regulación fina de los procesos de formación de estructuras en las suspensiones arcillosas que se aplican en los trabajos de sondeo; estas adiciones aseguran la movilidad adecuada, o sea, la disminución de la «necesidad de agua» de los morteros de cemento y de la «necesidad de aceite» de las pinturas.

Y viceversa, el control de los fenómenos físico-químicos en los límites de las fases dispersas da la posibilidad de resolver tales problemas como la fijación de los terrenos (superación de la «tendencia al hundimiento» y de la formación de terrenos movedizos) o bien, el aseguramiento de una buena adhesión del betún a la grava y el cascote en el hormigón asfáltico.

Todos estos problemas, preferentemente, en el término de sus bases químico-coloidales generales, se examinan en los capítulos correspondientes del presente libro.

De este modo, el círculo de objetos y, respectivamente, de los intereses teóricos y aplicados de la química coloidal moderna rebosa en alto grado los marcos de los objetos en su tiempo «clásicos» hermosos y multicolores soles opalescentes y geles gelatinosos, aunque estas sustancias, plenamente, quedan en la esfera de nuestra atención. En el manual de D.A. Friedrichsberg se destaca, de forma metafórica que precisamente la coagulación de semejantes (diluidos) hidrosoles —representantes típicos de sistemas coloidales liófobos (a priori inestables)— aseguró la formación de suelos fértiles y, con ello, el nacimiento de las más antiguas civilizaciones en los valles del Tigris y del Eufrates, del Nilo y del Ganges. Por otra parte,

los geles representan un resultado particular de la estructuración en las disoluciones de diversos polímeros y, especialmente, de compuestos macromoleculares de origen biológico, tales como la gelatina y el colodión. (De aquí, precisamente, proviene el propio nombre «*coloide*», o sea, parecido a la cola; en griego χωλλα significa cola.)

La química coloidal moderna en tanto una rama grande e independiente de la ciencia química que estudia la sustancia en estado de dispersión, con sus ideas y conceptos prioritarios, con sus objetos y métodos, se destaca entre otros campos de la química cuyos intereses preferentes residen en las propiedades volumétricas de las fases por el hecho de que el centro de su atención lo constituyen los fenómenos superficiales. Los ejemplos aducidos nos permiten ver (y esto será el tema dominante de todo el libro) que los sistemas dispersos y los fenómenos superficiales están vinculados indisolublemente: en los sistemas dispersos con su superficie altamente desarrollada son precisamente los fenómenos superficiales los que determinan las propiedades características del sistema y las vías de la dirección de estas propiedades. Al mismo tiempo, cabe subrayar que la química coloidal es un ámbito limítrofe peculiar del conocimiento que iba formándose en el curso de la interacción de la química, de la física y de una serie de ciencias afines, en el proceso paulatino de génesis, independización, diferenciación y fusión de sus apartados. En su calidad de esfera limítrofe la química coloidal está relacionada estrechamente con el estudio de la cinética de los procesos electroquímicos en las superficies interfaciales, con el estudio de la microheterogeneidad, o sea, el engendramiento de nuevas fases y estructuras en las dispersiones de los polímeros naturales y sintéticos, con el estudio de los procesos de sorción (absorción) y de intercambio iónico en los sistemas ultramicroporosos, etc., así como con otras ramas de la ciencia: con la química y la física del sólido, la física molecular, la mecánica de los materiales, la reología, la hidrodinámica, etc.

Estas circunstancias determinan, por una parte, la elaboración teórica fundamental y la matematización considerable de muchos apartados principales de la química coloidal junto con la amplia aplicación de los métodos de la termodinámica química y de la estadística, de la termodinámica de los procesos irreversibles, de la electrodinámica, de la teoría cuántica, de las teorías de los estados gaseoso y condensado de la sustancia, de la química orgánica estructural, de la estadística de cadenas macromoleculares, etc. En los últimos años, obtuvieron un desarrollo enérgico los métodos de la dinámica molecular: experimento numérico de tipo dinámico con la utilización de ordenadores rápidos.

Por otra parte, los estrechos contactos de la química coloidal con las disciplinas colindantes contribuyeron al enriquecimiento de su base experimental. A la par de tales métodos experimentales «clásicos» nacidos precisamente en la química coloidal como la determinación de la tensión superficial y de la presión bidimensional, la ultramicroscopia, la centrifugación, la diálisis y la ultrafiltración, la observación de distintos fenómenos electrocinéticos en los sistemas dispersos, el análisis de dispersión y la porosimetría, los numerosos métodos precisos de adsorción, el estudio de la difusión de la luz (opalescencia), etc, en los diferentes apartados de la química coloidal encontraron una aplicación eficaz los más diversos métodos espectrales: la resonancia magnética nuclear, la resonancia paramagnética electrónica, la espectroscopia ultravioleta y la infrarroja, la extinción de la luminiscencia, la reflexión interna total múltiplemente alterada, la elipsometría (con la amplia utilización de la técnica de láser), la difusión de ángulo pequeño de rayos X y otros métodos basados en rayos X, los isótopos radiactivos, todos los tipos de la microscopia electrónica. Abre grandes perspectivas la utilización de los modernos métodos físicos de

investigación de las superficies valiéndose de electrones lentos, de espectroscopia de masas de los iones secundarios, etc. Estos métodos teóricos y experimentales utilizados en la química coloidal destacan, entre los problemas prioritarios, el esclarecimiento de la naturaleza y del mecanismo de los fenómenos y procesos superficiales en el nivel atómico-molecular.

El carácter específico limítrofe de la química coloidal condiciona su papel en calidad de una de las bases científicas promotoras de tales ciencias afines como la biología moderna, la edafología, la geología y la meteorología.

La química coloidal es uno de los fundamentos físico-químicos más generales de la tecnología avanzada —de sus intensificación y optimización, del aumento de la productividad del trabajo, de la economía y de la calidad de la producción en los más diversos procesos heterogéneos de la tecnología química con la participación de las fases dispersas— literalmente, en todas las ramas de la economía nacional: en la industria química y en las de extracción y de refinación del petróleo, en la producción de nuevos materiales sintéticos y de composición (composites) para las obras de construcción y para los pavimentos, para las estructuras, para las herramientas y para fines domésticos, en la industria textil y en otras ramas de la industria ligera, en las Artes Gráficas, en la agricultura (aumento de la fertilidad de los suelos y la lucha contra los parásitos), en la perfumería, en las industrias alimentaria, farmacéutica, de pinturas y barnices, etc.; también es grande el papel perteneciente a la química coloidal en la resolución del conjunto de problemas que conciernen a la protección del medio ambiente, incluyendo la depuración de las aguas servidas, la captación de los aerosoles, la lucha contra la erosión de los suelos, etc.

La posición especial de la química coloidal —su interacción con la física molecular y con una serie de disciplinas químicas teóricas— determinó también su parte en el desarrollo de las ciencias naturales en el derrotero materialista. Así, por ejemplo, el descubrimiento y la investigación de la naturaleza y de las leyes generales del movimiento browniano, la creación de los métodos directos de determinación del número de Avogadro, el desarrollo de la teoría de las fluctuaciones y su observación condujeron a la confirmación experimental de las ideas acerca de la estructura molecular de la sustancia, como asimismo acerca de la aplicabilidad limitada del segundo principio de la termodinámica. La química coloidal abre nuevos enfoques del estudio de la historia de la corteza terrestre, de las condiciones de surgimiento de la vida y de los mecanismos de la actividad vital.

En la creación de las diferentes ramas de la química coloidal o de los campos afines que aseguraron su fomento tomaron parte los más relevantes químicos y físicos. En el curso de exposición del material evocaremos tanto los más importantes jalones en la historia del desarrollo de la química coloidal, como los alcances de los últimos decenios. Mientras tanto, por ahora, nos limitaremos a un sucinto ensayo preliminar de la aportación hecha, prevalecientemente, para los años 30—40 de nuestro siglo y la cual, al culminar la etapa decisiva de formación de la química coloidal en tanto una gran rama independiente de la ciencia química, designó las principales posibilidades, caminos y perspectivas del rápido progreso de esta rama en la segunda mitad del siglo XX.

El nacimiento de la química coloidal como apartado independiente de la ciencia química suele fecharse por los años 60 del siglo pasado, tomando como punto de partida la aparición de los trabajos del destacado químico inglés Thomas Graham. Está claro, sin embargo, que aquí, al igual que en otros campos, existía su larga prehistoria. Así, por ejemplo, ya de los papiros egipcios y los pergaminos de los alquimistas se conocen recetarios específicos químico-coloidales. Pero, tan sólo J. Berzelius y M. Faraday mostraron interés por la naturaleza de los sistemas dispersos coloidales (preferentemente, en el medio acuoso). Entre los hombres de ciencia rusos conviene hacer mención de T.E. Lóvits quien propuso la adsorción por carbón a partir de las disoluciones (San Petersburgo, siglo XVIII) y de F.F. Reiss, profesor de química de la Universidad de Moscú, quien a principios del siglo XIX descubrió los fenómenos electrocinéticos de electroósmosis y electroforesis.

Por aquel mismo período P. Laplace y Th. Young dieron la descripción cualitativa de los fenómenos capilares. En 1827 R. Brown descubrió el movimiento térmico no amortiguado de las partículas coloidales (polen de las flores), fenómeno que encontró su correcta explicación y la estricta descripción matemática solamente al cabo de muchos años.

Th. Graham (1861), generalizando las investigaciones precedentes, así como sus propios estudios formuló los principales conceptos en este campo los cuales, para un largo lapso, determinaron el desarrollo del mismo. A Th. Graham pertenece también la creación del propio término «coloide», o sea, sustancia parecida a la cola que forma gel-jalea soluble en agua, pero que no penetra a través de la membrana (hecha de vejiga de buey), es decir, que no se somete a diálisis y no manifiesta —en grado considerable— difusión. Esta propiedad distinguía el coloide, por ejemplo, de las disoluciones de sales inorgánicas: «cristaloides». El futuro iba a demostrar que esta clasificación no era correcta, pero confirmaría la idea acerca de las propiedades coloidales específicas.

En aquel mismo período, aproximadamente, I.G. Bortsov anticipó el porvenir de la química coloidal como ciencia sobre los sistemas dispersos y los fenómenos superficiales. Gran atención la prestó al nacimiento de un nuevo campo de la química D.I. Mendeléiev quien recalcó su carácter universal, así como el valor especial para la biología [1].

En los años 70 del siglo XIX J. Gibbs, en sus trabajos fundamentales referentes a la termodinámica de los sistemas heterogéneos preparó el aparato cuantitativo del estudio de los fenómenos superficiales. Este aporte decisivo que solamente más tarde encontró su justa apreciación, determinó el fundamento teórico del nuevo campo [2]; contribuyeron también a su enriquecimiento los trabajos de W. Thomson (Kelvin), L. Boltzmann, W. Nernst y Van't Hoff.

Tras las investigaciones clásicas de la fluencia viscosa de los líquidos llevadas a cabo por J. Poiseuille y J. Stokes (y todavía mucho antes, por I. Newton) J. Maxwell y F.N. Shvédov dieron la descripción de las propiedades geológicas de los sistemas estructurados lineales y no lineales; más tarde, el aporte sustancial a este campo lo hizo A. Einstein. A continuación, las leyes generales de la fluencia viscoelástica características para los sistemas dispersos fueron estudiadas por E. Bingham, H. Freundlich (a éste pertenece también el concepto de tixotropía), M. Reiner, F. Eirich y P.A. Rebínder.

Un auge intenso de la química coloidal se remonta al final del siglo XIX y comienzos del siglo XX en relación con el desarrollo de los métodos experimentales químico-coloidales específicos.

J. Rayleigh y, más tarde, L.I. Mandelshtam y P. Debye colocaron las bases de la teoría de dispersión de la luz en las heterogeneidades del medio; en los trabajos de G. Mie, R. Gans, H. Freundlich, O. Wiener y K. Krishnan, al pasar cierto tiempo, encontrarían la explicación diferentes desviaciones respecto a la ley de Rayleigh que permitían evaluar las dimensiones, la forma y las propiedades de las partículas coloidales dispersantes. R. Zsigmondy en 1903 propuso el ultramicroscopio óptico. M.S. Tsvet llegó a ser el fundador de la cromatografía de adsorción. A.V. Dumanski quien con pleno derecho puede llamarse «abuelo de la química coloidal rusa» propuso utilizar en el análisis de sedimentación la centrifugadora. T. Svedberg creó una serie de diseños de las ultracentrifugadoras. Encuentran la aplicación en la práctica los métodos antes desconocidos de obtención y purificación de los sistemas coloidales.

A. Einstein y M. Smoluchowski desarrollaron la teoría del movimiento browniano de las partículas coloidales y la teoría de las fluctuaciones. J. Perrin y T. Svedberg efectuaron la comprobación experimental, en todos los aspectos, de esta teoría, determinando por varias vías independientes el número de Avogadro. Estos estudios fueron un triunfo de la teoría molecular materialista. Al mismo tiempo obtuvieron fundamento los nuevos e independientes métodos para evaluar las dimensiones de las partículas y las masas moleculares.

La aplicación de los nuevos métodos cuantitativos de investigación, así como la ampliación enérgica del círculo de objetos, ejerciendo una iniciación recíproca, dieron la posibilidad de establecer definitivamente que no hay «sustancias-coloides» y «sustancias-no coloides», sino existe un estado disperso universal en el cual, en dependencia de las condiciones, pueden encontrarse cualesquiera sustancias: metálicas, no metálicas, orgánicas, bioorgánicas. Es difícil sobreestimar la significación de este paso para el desarrollo de la ciencia. Con especial nitidez esta idea fue expuesta por W. Ostwald (en su célebre artículo «El mundo de las magnitudes emitidas») y P.P. Weimarn. Sin embargo, en aquella etapa, cuando se caracterizaba el estado dado, se subrayaba, preferentemente, el grado de dispersión, o sea, el tamaño de las partículas coloidales como magnitud intermedia entre las dimensiones de las moléculas y de los macrocuerpos (de aquí, proviene también el nombre de esta rama: «dispersoidología»). En este caso, se dejaba velado el papel específico de las superficies interfaciales altamente desarrolladas. Se tenía que emprender nuevos pasos; y estos pasos también habían sido preparados en las etapas anteriores, por los trabajos de J. Gibbs y por las investigaciones experimentales de la adsorción.

Ya a finales del siglo XVIII fue descrita por primera vez la adsorción por el carbón:

por C. Scheele y F. Fontana, a partir de la fase gaseosa, y por T.E. Lovits, a partir de la disolución. Las leyes de disminución de la tensión superficial de las disoluciones de sustancias tensoactivas observadas por I. Traube, y Duclaux y otros se generalizan en la isoterma de B. Szyszkowski. L.G. Gúrvich formula las ideas acerca de la naturaleza de la adsorción como manifestación de valencias secundarias en relación con el carácter «no compensado» de las fuerzas moleculares en la capa superficial.

En las teorías de la adsorción de los gases y vapores elaboradas desde distintas posiciones por I. Langmuir, M. Polanyi, S. Brunauer y otros autores hallan su descripción los distintos tipos de isotermas de adsorción. En los años de la primera guerra mundial N.D. Zelinski creó la primera careta antigás; la teoría sobre la adsorción obtuvo un potente impulso; ésta se desarrolla por N.A. Shílov, M.M. Dubinin, J. McBain y A.V. Kiseliov.

I. Langmuir, valiéndose del método que elaboró (en pos de A. Pockels y J. Rayleigh) descubre la estructura de las capas monomoleculares formadas por las moléculas difílicas de sustancias tensoactivas en la superficie del agua (estado bidimensional de la sustancia); estas investigaciones continuadas por W. Harkins, N. Adam, E. Rideal y A.N. Frumkin determinaron para muchos años el desarrollo de la ciencia sobre las sustancias tensoactivas y sus aplicaciones prácticas. P. Ekwall, G. Hartley, P.A. Rebínder, J. McBain, B. Tamamushi, K. Shinoda, sus discípulos y seguidores establecen las particularidades del comportamiento de las sustancias tensoactivas formadoras de micelas en las disoluciones el cual condiciona su acción solubilizadora y detergente.

G. Quincke, H. Helmholtz y M. Smoluchowski descubren la naturaleza de los fenómenos electrocinéticos: la formación de la capa energética doble en el límite entre la fase dispersa y el medio de dispersión y su interacción con el campo eléctrico exterior o con el flujo. Las ideas acerca de la estructura y las multifacéticas manifestaciones de la capa energética doble (que entraron también en la teoría de los electrólitos fuertes) fueron desarrolladas por G. Gouy y D. Chapman, O. Stern, A.N. Frumkin, A. Tiselius, J. Heyrovsky, H. Kruyt, I.I. Zhúkov y sus escuelas científicas. F. Donnan sugiere la idea acerca del equilibrio osmótico en los sistemas con electrólitos coloidales y acerca del potencial de membrana debido a este equilibrio. K.K. Guedroits y B.P. Nikolski establecen las leyes generales del intercambio iónico en la capa energética doble en los sistemas tecnológicos y naturales.

M. Volmer (siguiendo a J. Gibbs) desarrolló la teoría acerca del engendramiento de una nueva fase dispersa en las condiciones metaestables y acerca del papel perteneciente a la energía superficial en los procesos de aparición de los gérmenes; estos trabajos fueron continuados por R. Kaischev y Ya.B. Zeldóvich.

Obtienen la expresión cuantitativa las ideas de A. Dupré sobre la adhesión en los límites de las fases: basándose en la teoría de F. London, J. De Boer y H. Hamaker dan el cálculo de la componente dispersiva de atracción la cual desempeña un papel especial en los sistemas dispersos como la única de largo alcance. Para la evaluación experimental de las fuerzas de cohesión fueron propuestos diferentes métodos (A. Buzagh; más tarde, E. Wolfram, G. Parfitt y otros). Desarrollando la teoría acerca de las fuerzas superficiales B.V. Deriaguin realizó mediciones precisas, y E.M. Lifshits elaboró seguidamente la teoría general de la atracción de dispersión.

La acumulación de los conocimientos acerca del estado disperso de la sustancia y acerca del papel perteneciente a los fenómenos superficiales, incluyendo los electrosuperficiales, en el límite de separación de las fases desbrozaba el camino para la resolución del problema central de la química coloidal: el esclarecimiento de los factores de estabilidad (mecanismos de estabilización) y de las causas de destrucción de los diversos sistemas coloidales, a saber, de hidro y aerosoles, emulsiones, espumas, etc.

H. Freundlich introduce los conceptos acerca de dispersiones liófilas (termodinámicamente estables) y liófobas (*a priori* inestables y que necesitan la estabilización); estos conceptos se desarrollaban en diferentes años y en distintos aspectos por P.A. Rebínder, N. P. Peskov y sus sucesores. Los sistemas dispersos se representaron por las dispersiones de los biopolímeros en los trabajos de A.V. Dumanski, L. Michaelis (estado isoeléctrico) y H. Kruyt.

En el estudio experimental y en la prolongada y animada discusión dedicada a las causas de la estabilización de los soles hidrófobos participaron H. Schulze y W. Hardy, H. Müller, H. Freundlich, H. Kruyt, A.I. Rabinóvich y otros muchos. En los trabajos de Deriaguin y col. se formularon las ideas acerca del factor termodinámico fundamental de estabilidad de los sistemas coloidales: la presión acuñadora en las capas delgadas de líquido y las componentes principales de dicha presión. Junto con L.D. Landau creó la teoría moderna de la estabilidad y de la coagulación de los soles liófobos por los electrólitos; independientemente y algo más tarde esta teoría fue desarrollada por E. Verwey y J. Overbeek.

A P. A. Rebínder y a su escuela pertenece un papel importante en la formación de un conjunto de ideas prioritarias de la química coloidal moderna: sobre los mecanismos de la acción de las sustancias tensoactivas, sobre la barrera mecánico-estructural —que éstas forman— como factor de estabilización de los sistemas dispersos, sobre la aparición de estruc-

turas espaciales en los sistemas dispersos como resultado de la adhesión de las partículas y sobre la influencia que ejerce el medio en las propiedades mecánicas de los sólidos (efecto Rebínder). Uno de los resultados de desarrollo de estas ideas fue la separación de un nuevo campo: la mecánica físico-química.

Ya las décadas del 20 y del 30 de nuestro siglo están marcadas por la amplia aplicación de las ideas y de los métodos de la química coloidal en las numerosas ramas de la producción, circunstancia que, a su vez, estimuló el rápido progreso de las investigaciones teóricas y experimentales en este campo en Inglaterra, Holanda, Alemania, Suecia, la Unión Soviética y en otros países.

El primer laboratorio coloidal ruso fue creado en 1904, en Kíev, por A.V. Dumanski, él mismo, en 1935, fundó «Kolloidni Zhurnal» («Revista coloidal»). En 1934, V.A. Kistiakovski, en Moscú, encabezó el Instituto electroquímico-coloidal de la Academia de Ciencias de la URSS (transformado más tarde en Instituto de química física), en el cual se constituyen escuelas científicas dedicadas a diferentes campos de los fenómenos superficiales de A.N. Frumkin, P.A. Rebínder, B.V. Deriaguin, M.M. Dubinin, S.Z. Roguinski y K.V. Chmútov. Cátedras independientes de química coloidal se crearon en la Universidad de Moscú (V. A. Naúmov, A.I. Rabinóvich, P.A. Rebínder), de Leningrado (I.I. Zhúkov) y en el Instituto químico-tecnológico de Moscú (N.P. Peskov).

Después de la segunda guerra mundial, sobre el fondo del desarrollo intenso general de las ciencias naturales, el progreso rápido abarca también todas las ramas principales de la química coloidal, con la particularidad de que se destaca especialmente, el creciente interés por los sistemas liófilos micelares y de microemulsiones, en relación con las perspectivas de utilización de la catálisis micelar y de otros procesos microheterogéneos, así como con el estudio de las fases mesomorfas específicas, de las estructuras cristalinas líquidas espaciales y bidimensionales, con la búsqueda de medios para aumentar el rendimiento de petróleo de los estratos, etc. Se elaboran nuevos métodos precisos de medición de las fuerzas de interacción entre las superficies y las partículas de las fases dispersas en distintos medios, como asimismo los métodos de estudio de las películas finas y de membranas; sirven de base cuantitativa del progreso en la comprensión de los factores de estabilidad, de los procesos de transferencia y en el esclarecimiento del mecanismo de formación de estructuras. Entre los nuevos métodos potentes de investigación de los sistemas dispersos se hallan la dispersión de ángulo pequeño de rayos X y de los neutrones lentos, así como la dispersión dinámica de la luz. Excepcional atención se presta a todo tipo de objetos bioorgánicos en relación con el estudio de los procesos químico-coloidales en diferentes órganos y tejidos de los organismos vivos (por ejemplo, de los procesos de humectación en los alvéolos de los pulmones y en el ojo, depósito de colesterina en los vasos sanguíneos, formación de cálculos en los riñones y en la vesícula biliar, etc.), con la profilaxis y terapéutica de muchas enfermedades, así como con las diversas tareas de protección del medio.

Grandes centros químico-coloidales, perferentemente universitarios, se forman casi en todos los países europeos, así como en los Estados Unidos, Canadá, Japón y Australia.

En los años 60 surgen nuevos institutos independientes: Instituto de química de las superficies en Estocolmo encabezado por S. Friberg y, más tarde, por P. Stenius; Instituto de coloides y superficies adjunto a la Universidad Clarkson en Potsdam (EE.UU.) encabezado por E. Matijevič y, después, por J. Kratohvil; Instituto de química coloidal y química del agua Dumanski en Kíev bajo la dirección de F.D. Ovcharenko y O.D. Kurilenko y, más tarde, por A.T. Pilipenko. En 1979 se organiza la Asociación Internacional de los científicos en el campo de coloides y superficies como cuyos presidentes se eligen, sucesivamente, G. Paritt, E. Matijevič y P. Stenius.

Con regularidad, se celebran conferencias internacionales dedicadas a la química de coloides y de superficies, congresos y conferencias internacionales sobre sustancias tensoactivas, conferencias nacionales y regionales (europeas) referentes a las diversas direcciones de estudio de las fuerzas superficiales, sustancias tensoactivas, biocoloides, microemulsiones, espumas, mecánica físico-química, mecanoquímica, etc.

Incrementa con rapidez el número de publicaciones en los trabajos de estas conferencias y en las ediciones periódicas*): Kolloidni Zhurnal soviético (ed. B.V. Deriaguin), J. Colloid and Interface Science (ed. A. Zettelmoyer y M. Kerker), Colloids and Surfaces (ed. P. Somasundaran), J. Dispersion Science and Technology (ed. S. Friberg), Langmuir (ed. A. Adamson), Colloid and Polymer Science (ed. Weiss). Un papel importante en la publicación de resúmenes dedicados a las direcciones actuales pertenece a las series especiales de recopilaciones monográficas: Surface and Colloid Science (ed. E. Matijevič; 14 volúmenes em-

*) La primera revista físico-química que publicó trabajos referentes a la química coloidal fue Zs. für physikalische Chemie fundada en 1887 por W. Ostwald; en 1906 W. Ostwald fundó también la Kolloid Zs.

pezando desde 1963); Advances in Colloid and Interface Science; Progress in Surface Science; Recent Progress in Surface and Membrane Science, y otras.

Estas publicaciones, a la par de manuales, libros de texto y monografías recomendados pueden servir de literatura complementaria para los apartados principales del curso.

En correspondencia con la estructura y las partes componentes principales de la ciencia químico-coloidal, por un lado, y teniendo en cuenta la experiencia metodológica de muchos años de enseñanza de la química coloidal en la Facultad de Química de la Universidad Estatal de Moscú, por otro lado, el presente libro incluye los siguientes apartados básicos.

I. *Fenómenos superficiales.* En este apartado se inserta, en primer término, la descripción de las interacciones moleculares y de los fenómenos superficiales en las superficies de separación de las fases en los sistemas unicomponentes, incluyendo los fundamentos del enfoque termodinámico y la consideración de la influencia que ejerce la curvatura de la superficie. En segundo término, aquí entra una exposición detallada de la teoría de la adsorción, prestando especial atención a las superficies de separación fácilmente movibles en la divisoria disolución—aire, así como del estudio acerca de las propiedades de las sustancias tensoactivas y de las capas de absorción que éstas forman. Seguidamente se exponen las particularidades de los fenómenos superficiales en las superficies de separación entre las fases condensadas, incluyendo la humectación, humectación selectiva y el gobierno de éstas con la ayuda de la adsorción de las sustancias tensoactivas.

II. *Obtención y propiedades de los sistemas dispersos (liófobos).* Este apartado comienza por el análisis de la termodinámica y la cinética de los procesos de engendramiento de una fase nueva (altamente dispersa) en las condiciones de la metaestabilidad del sistema inicial, es decir, de las vías de formación por condensación de los sistemas dispersos; los métodos de dispersión se tratan sólo parcialmente por cuanto se han referido al apartado final del libro. A continuación sigue una descripción relativamente concisa de las propiedades «no específicas» de los sistemas dispersos: cinético-moleculares (movimiento browniano, difusión, ósmosis, equilibrio de sedimentación—difusión) y ópticas (detalladamente, la difusión de Rayleigh, y en el resumen general, las desviaciones respecto a esta difusión). Un lugar importante en este apartado lo ocupa la exposición de los fenómenos electrosuperficiales y, ante todo, la descripción cuantitativa de las diferentes manifestaciones de los efectos electrocinéticos (especificidad de las transferencias de masa y de carga en los sistemas coloidales conexos y no conexos) utilizando los datos necesarios durante el análisis de estos fenómenos coloidales acerca de la estructura de la capa eléctrica doble, principalmente de su parte difusa.

III. *Estabilidad de los sistemas dispersos.* Aquí entra, por una parte, la exposición de la teoría acerca de las dispersiones coloidales termodinámicamente estables liófilas que se forman espontáneamente, incluyendo las dispersiones de las sustancias tensoactivas formadoras de micelas. Por otra parte, aquí se da el análisis de las leyes generales de aseguramiento y alteración de la estabilidad de los sistemas dispersos liófobos con la descripción del papel que desempeña el movimiento térmico de las partículas y de las ideas acerca de la presión de acuñamiento según Deriaguin; en correspondencia con las concepciones de Rebínder se examina la barrera mecánico-estructural formada por las capas de adsorción como factor de estabilización, especialmente, de sistemas dispersos concentrados. Este apartado comprende también la descripción de las particularidades de estabilización y de destrucción de los sistemas dispersos concretos cuyas fases presentan distinto estado físico: aerosoles, hidrosoles y suspensiones, emulsiones, espumas, incluyendo la exposición de la

teoría de estabilización y de coagulación de los soles hidrófobos por los electrólitos.

IV. Fundamentos de la *mecánica físico-química*. En este apartado se dan los métodos de la descripción reológica del comportamiento mecánico de diferentes sistemas condensados, se exponen las principales leyes generales y el mecanismo de interacción de las partículas de las fases dispersas y los procesos de formación de estructuras en distintos tipos de estructuras espaciales que aparecen en los sistemas dispersos y, a continuación, se presenta el análisis de las leyes generales de dispersión y de destrucción de cuerpos sólidos reales y de la influencia que ejerce el medio tensoactivo sobre estos procesos (efecto Rebínder).

Todos los apartados principales del curso contienen los resultados de las fundamentales investigaciones experimentales de los problemas analizados, su descripción teórica y —donde esto es posible— también la descripción cuantitativa, recurriendo al aparato matemático mínimamente necesario que permite reproducir, con la correspondiente rigurosidad, la lógica científica, así como los ejemplos de las aplicaciones prácticas. Se entiende bien claro que dentro de los marcos de un solo libro es imposible abarcar detalladamente, en igual medida, todos los problemas interesantes e importantes; una serie de cuestiones se expone de una forma bastante lacónica o se aborda tan sólo en su aspecto general. Se supone que durante el conocimiento detallado del objeto el lector, a la par del presente libro, utilizará también otros materiales de consulta y monografías referentes a la química coloidal [3—17].

En las condiciones del estudio de la química coloidal como disciplina didáctica general en las facultades de química de las universidades y en otros establecimientos de enseñanza superior se supone también que la asistencia a las conferencias y el trabajo individual con los manuales vienen acompañados de cumplimiento de prácticas de laboratorio y de estudio profundo de los libros de texto recomendados.

Bibliografía

1. Щукин Е. Д. Ж. неорганической химии, 1984, № 2, с. 317—322.
   Schukin E.D. Revista de química inorgánica (en ruso).
2. The modern Theory of capillarity. The centennial of Gibbs Theory of Capillarity. Ed. by A.T. Rusanov, F.G. Goodrish. Leningrad, «Khimia», 1980.
3. Colloid Chemistry. Ed. by H.R. Kruyt, Elsevier, New York, 1952.
4. Mysels K., Introduction to Colloid Chemistry. Willey, New York, 1959.
5. Пасынский А. Г. Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1968.
   Pasynski A.G. Química coloidal (en ruso).
6. Edelmann K. Kolloid chemie, Steinkopff, Darmstadt, 1975.
7. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975.
   Voyutski S.S. Curso de química coloidal (en ruso).
8. Adamson A.W. Physical Chemistry of Surfaces. Wiley New York, 1976.
9. Sonntag H. Lehrbuch der Kolloidwissenschaft. Berlin, Deutsch Verl. der Wiss.1977.
10. Hiemenz P.C. Principles of Colloid and Surface Chemistry. M. Dekker, New York, 1977.
11. Shaw D.J. Introduction to Colloid Chemistry, Butterworth London, 1980.
12. Jaycock M.J., Parfitt G. D. Chemistry of interfaces. Willey New York, 1981.
13. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1982. Frolov Yu.G. Curso de química coloidal. Fenómenos superficiales y sistemas dispersos (en ruso).
14. Vold R.D., Vold M.J. Colloid and Interface Chemistry. Addison—Wesley, Reading, 1983.
15. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Ленинград: Химия, 1984. Fridrisberg D.A. Curso de química coloidal (en ruso).
16. Шелудко А. Колоидна химия. София, Държавно издателство «Наука и изкуство», 1958.
17. Daković L. Koloidna Hemiju Iav. za izdavanye udžlenike, Novi Sad, 1985.

Capítulo I

FENOMENOS SUPERFICIALES Y LA ESTRUCTURA DE LA INTERFASE EN SISTEMAS UNICOMPONENTES

Las diferencias en la composición y en la estructura de las fases que están en contacto y el distinto carácter —relacionado con ello — de las interacciones moleculares en el seno de las fases implican la aparición, en la superficie de separación entre éstas, de un peculiar campo molecular no saturado de fuerza y, como resultado, el aumento de la densidad de las funciones termodinámicas: de la energia libre, de la energia interna y de la entropía en la superficie dada. La enorme superficie interfacial inherente a los sistemas dispersos determina especial importancia que tienen en éstos los fenómenos desarrollados en la divisoria de las fases, o sea, los fenómenos superficiales.

De acuerdo con Gibbs [1—2] la superficie interfacial se considera como capa de espesor finito en la cual la composición y las características termodinámicas se diferencian de aquellas que son propias de los volúmenes de las fases colindantes. Este enfoque permite describir de modo estrictamente fenomenológico las propiedades de la superficie de separación de las fases, en términos de excesos de funciones termodinámicas en la capa superficial en comparación con el volumen de las fases, sin recurrir a las concepciones acerca de la estructura molecular de la capa superficial y a los valores concretos de su espesor.

§ 1. Algunas relaciones de la termodinámica de la superficie de ruptura en un sistema unicomponente

En un sistema unicomponente dos fases, por ejemplo, el líquido y el vapor, pueden coexistir en equilibrio tan sólo si entre ellas existe una divisoria estable. Según Gibbs, la estabilidad de la interfase viene determinada (a temperatura constante) por el crecimiento de la energía libre del sistema $\mathcal{F}$ para el aumento de la interfase S : $d\mathcal{F}/dS > 0$; este enfoque permite relacionar con la superficie cierto exceso de energía libre, *energía superficial libre* $\mathcal{F}_S$ proporcional al área de la interfase:

$$\mathcal{F}_S = \frac{d\mathcal{F}}{dS} S = \sigma S, \qquad (\mathrm{I}-1)$$

donde la magnitud σ es el valor específico de la energía superficial libre que corresponde a la unidad de interfase es decir, el trabajo de la formación isotérmica reversible de una unidad de superficie.

Se puede introducir el concepto de fuerza que se opone al aumento del área de la superficie. La existencia de esta fuerza se ilustra patentemente por el experimento de Dupré. En un marco rígido en forma de Π (de ancho d) con un tabique móvil está tendida la película de jabón (las condiciones de estabilidad de esta película se examinan en los capítulos IX y X). Al tabique está aplicada la fuerza F_1. Cuando el tabique móvil se desplaza en una distancia Δl tiene lugar el aumento del área de la película en una magnitud Δld, y la energía libre del sistema obtiene un incremento igual a $\Delta\mathcal{F}_S = 2\sigma\Delta l$ (del coeficiente 2 refleja

la existencia de dos lados en la película de este tipo). Por consiguiente, la fuerza F_2 que actúa sobre el tabique por el lado de la película es igual a

$$F_2 = \frac{\Delta \mathcal{F}_S}{\Delta l} = 2\sigma d. \qquad (\mathrm{I}-2)$$

A la condición $F_1 = F_2 = 2\sigma d$ corresponde el equilibrio entre la película y la fuerza exterior. De este modo, la magnitud σ puede examinarse no solamente como **energía superficial libre**, sino también, al mismo tiempo, como **fuerza** aplicada a una unidad de longitud del contorno que limita la superficie y orientada a lo largo de esta superficie perpendicularmente al contorno. Para la película representada en la fig. I—1 la función de la parte del contorno lo

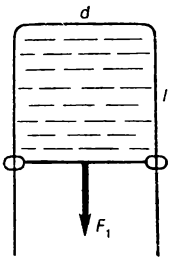


Fig. I—1. Representación esquemática del experimento de Dupré

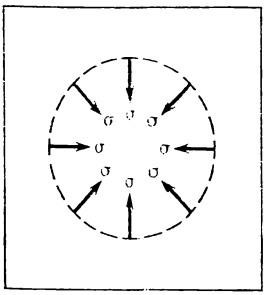


Fig. I—2. Representación esquemática de la acción de la tensión superficial

desempeña el tabique móvil. Esta fuerza lleva el nombre de *tensión superficial*. En correspondencia, como dimensión de la magnitud σ se utilizan tanto $mJ/m^2 = erg/cm^2$, como $mN/m = din/cm$.

La acción de la tensión superficial puede figurarse patentemente en forma de conjunto de fuerzas que tiran de los bordes de la superficie atrayéndolos hacia el centro. Estas fuerzas vienen representadas en la fig. 1—2 mediante flechas vectores; la longitud de las flechas refleja el valor de la tensión superficial y la distancia entre éstas corresponde a la unidad de longitud adoptada.

Para los líquidos la tensión superficial es igual, numéricamente, a la energía superficial libre específica. Para los sólidos el problema es más complicado: aquí, a la par de la magnitud escalar de la energía superficial específica numéricamente igual a la tensión superficial se considera, además, otra magnitud distinta (que, a veces, también se denomina «tensión superficial») relacionada con las tensiones mecánicas de carácter tensorial existentes en las capas superficiales [3—5].

La existencia de la energía superficial libre puede explicarse por el carácter específico «no compensado» de las fuerzas moleculares (por el carácter no saturado de los enlaces) en la superficie de separación de las fases, debido a lo cual la formación de una nueva superficie requiere una inversión de trabajo para hacer salir cierta cantidad de moléculas desde el interior de las fases hacia su superficie donde las interacciones entre las moléculas se diferencian entre las interacciones en el volumen de las fases. En las proximidades de la superficie interfacial, a unas distancias conmensurables con el tamaño de las moléculas no puede conservarse la homogeneidad de la composición y de las propiedades características para cada fase; de acuerdo con las palabras de Gibbs [1], cincluso en el caso de que fuese así en lo que se refiere a las densidades de los «omponentes, en cuanto a la densidad de la energía semejante cosa, en general,

no podría tener lugar puesto que la esfera de la acción molecular no es infinitamente pequeña. Pero también sabemos, por observación, que la masa experimenta influencia notable de una superficie próxima tan sólo dentro de los límites de muy pequeñas distancias respecto a la misma: lo que es el resultado natural de la esfera ínfima de la acción molecular notable...». En otras palabras, entre las fases existe una capa heterogénea más o menos fuertemente desarrollada en la cual se efectúa la transición de las propiedades características para una fase a las para otra. Gibbs dio a esta capa transitoria y heterogénea por sus propiedades el nombre de superficie física de ruptura, o, simplemente, *superficie de ruptura.*

Se pueden analizar las particularidades del estado termodinámico de la sustancia en la interfase examinando la variación de la *densidad de la energía libre f* a medida que se cruce la superficie de ruptura al pasar de una fase a otra. Si en el volumen V a la presión p se contienen N moles de sustancia, entonces la magnitud f, es decir, la derivada de la energía libre del sistema respecto al volumen a presión y temperatura constantes (y, por consiguiente, también a concentración constante) es igual a

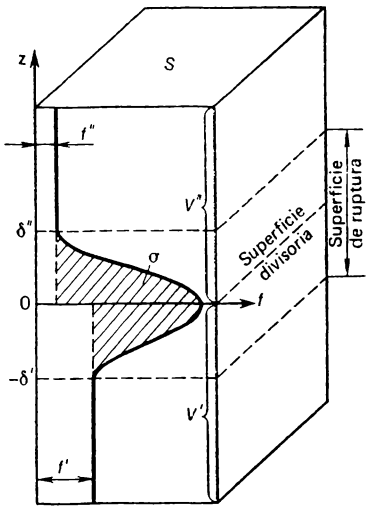


Fig. I—3. Variación de la densidad de la energía libre en la superficie de ruptura

$$f = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V}\right)_{T,p} = \left[\frac{\partial}{\partial V}(\mathcal{G} - pV)\right]_{T,p} = \left(\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial V}\right)_{T,p} - p = \frac{\partial \mathcal{G}}{\partial N}\frac{\partial N}{\partial V} - p,$$

donde $\mathcal{G}$ es el potencial isobaro-isotérmico del sistema; $\partial \mathcal{G}/\partial N = \mu$, el potencial químico, y $\partial N/\partial V = c$, la concentración de la sustancia examinada. Por consiguiente,

$$f = \mu c - p. \qquad \text{(I—3)}$$

Para las fases que se encuentran en equilibrio y se separan por una superficie plana los valores de μ y p son iguales. De conformidad con la relación (I—3), la diferencia entre densidades de la energía libre en las fases puede relacionarse en este caso, únicamente, con la distinta concentración de la sustancia en éstas. Respectivamente, la densidad de la energía libre en el vapor es mucho menor que en el líquido (fig. I—3).

Siguiendo a Gibbs, daremos la definición al exceso de energía libre en un sistema unicomponente bifásico, por ejemplo, líquido—vapor. Elijamos dentro de la superficie física de ruptura una superficie geométrica convencional que lleva el nombre de *superficie divisoria.*

Destaquemos cierto prisma cuya generatriz («caras») es perpendicular a la superficie divisoria. Este prisma comprende el volumen V' por el lado del líquido y el volumen V'' por el lado del vapor (véase la fig. I—3). Tracemos a la distancia $-\delta'$ un límite por debajo del cual la densidad de la energía libre es igual, aproximadamente, a su valor volumétrico en el líquido: $f \approx f' = \text{const}$, y a la distancia $+\delta'$, otro límite por encima del cual $f \approx f'' = \text{const}$ es la densidad de la energía en el seno del vapor. La capa comprendida entre estos límites cuyo espesor es de $\delta' + \delta''$, en correspondencia con lo expuesto anterior-

mente, representa la superficie física de ruptura. En virtud de las propiedades particulares de la superficie de ruptura la energía libre $\mathcal{F}$ del sistema real examinado resulta superior a la energía libre $\mathcal{F}' + \mathcal{F}'' = f'V' + f''V''$ del sistema idealizado en que las densidades de la energía libre de cada fase f' y f'' sean constantes en todo el volumen de las fases hasta la superficie divisoria (geométrica), es decir:

$$\mathcal{F} > \mathcal{F}' + \mathcal{F}''.$$

El exceso de energía libre del sistema real en comparación con el sistema idealizado es igual a

$$\mathcal{F}_S = \mathcal{F} - (f'V' + f''V'') = \sigma S,$$

donde σ es el exceso de energía libre introducido anteriormente, que corresponde a la unidad de superficie S.

Analicemos la relación de la magnitud σ con el carácter de la variación de la densidad de la energía libre en la capa superficial. La energía libre del sistema idealizado en que la superficie divisoria está trazada en el plano $z = 0$ es igual a

$$\mathcal{F}' + \mathcal{F}'' = \left(\int_{-\infty}^{0} f'\, dz + \int_{0}^{+\infty} f''\, dz \right) S,$$

mientras que la energía libre del sistema real es igual a

$$\mathcal{F} = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} f(z)\, dz \right] S.$$

El exceso de energía libre del sistema por unidad de superficie constituye

$$\sigma = \frac{\mathcal{F} - (\mathcal{F}' + \mathcal{F}'')}{S} = \int_{-\infty}^{0} [f(z) - f']\, dz + \int_{0}^{+\infty} [f(z) - f'']\, dz. \qquad (\text{I}-4)$$

Por cuanto fuera de la superficie de ruptura las desviaciones de la densidad de la energía libre respecto a su valor volumétrico son pequeñas, los límites infinitos en las integrales de la expresión (I—4) pueden sustituirse por las coordenadas $-\delta'$ y δ'' de los planos que limitan la superficie de ruptura por el lado de cada una de las fases:

$$\sigma = \int_{-\delta'}^{0} [f(z) - f']\, dz + \int_{0}^{+\delta''} [f(z) - f'']\, dz. \qquad (\text{I}-4\text{a})$$

Geométricamente, la magnitud σ puede representarse en el plano mediante el área sombreada y limitada por la curva $f(z)$, las rectas $f = f'$ y $f = f''$ y el segmento de la recta $z = 0$.

Como se advierte a partir de la fig. 1—3, para este enfoque la magnitud σ resulta dependiente de la superficie divisoria mental. Entre tanto, la tensión superficial —magnitud que se determina directamente por la vía experimental— no puede depender del modo de analizar la estructura de la superficie. Esta contradicción está relacionada con el hecho de que el análisis elemental realizado con anterioridad no es general; la expresión (I—4) corresponde a la magnitud σ solamente para una posición de la superficie divisoria (para la llamada superficie equimolecular, véase el § 1 del capítulo II).

Para otras posiciones de la superficie divisoria la expresión (I—4) proporciona ya otra magnitud. Esta magnitud ψ, a la par del trabajo «mecánico» de formación de una nueva superficie σ, incluye también el trabajo «químico» relacionado con el perfil de la función $\mu c\,(z)$ en la superficie de ruptura y dependiente de la posición de la superficie divisoria.

Para dar la definición de la magnitud σ, invariante con respecto a la posición de la superficie divisoria, conviene examinar la variación en la capa superficial de la diferencia $f(z) - \mu c(z)$. Esta diferencia en los volúmenes de las fases separados por una superficie plana es la misma: es igual a la presión p tomada con el signo negativo (fig. I—4). En cambio, en las regiones heterogéneas del sistema que pertenecen a la superficie de ruptura la presión p adquiere carácter complejo (tensorial); en otras palabras, aquí no se cumple la ley de Pascal. Al mismo tiempo, la relación entre la densidad de la energía libre f y la concentración y presión puede describirse por la expresión (I—3) solamente en aquellas regiones del sistema en las cuales se cumple la ley de Pascal y la presión p tiene naturaleza escalar (en la ecuación no pueden sumarse directamente la magnitud escalar y la magnitud tensorial).

De este modo, la magnitud $-(f - \mu c)$ que tiene la dimensión de la presión y que puede designarse por medio de p_T, es igual a la presión p tan sólo en los volúmenes de las fases, mientras que en la capa superficial $p_T \neq p$. Por analogía con la expresión (I—4) escribamos la expresión para la energía superficial libre σ en forma de

$$\sigma = \int_{-\infty}^{0} \{[f(z) - \mu c(z)] - (f' - \mu c')\}\, dz + \int_{0}^{\infty} \{[f(z) - \mu c(z)] - (f'' - \mu c'')\}\, dz.$$

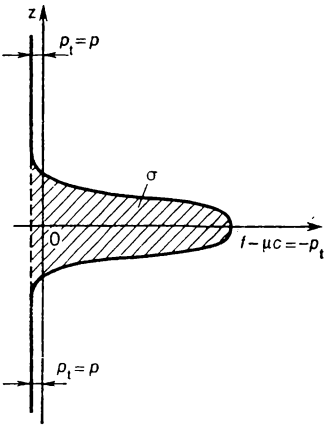


Fig. I—4. Variación de la magnitud $f(z) - \mu c(z)$ en la superficie de ruptura

Las expresiones entre paréntesis en ambas integrales son idénticas e iguales a $-p$, mientras que las primeras representan la magnitud $-p_T(z)$ que depende de la coordenada vertical z. Por consiguiente,

$$+\sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} [p - p_T(z)]\, dz; \qquad \text{(I—5)}$$

esta expresión recibió el nombre de ecuación de Bakker.

La magnitud p_T puede considerarse como «presión tangencial» que actúa en el plano paralelo a la superficie y tiende a disminuir el área del límite de separación de las fases (la magnitud p_T representa la componente —que actúa en el plano dado— del tensor de presión axialmente simétrico respecto al eje z). Tomando en consideración que la diferencia entre p_T y p es sustancial tan sólo dentro de los límites de la superficie de ruptura, la ecuación de Bakker puede escribirse en la siguiente forma:

$$\sigma = \int_{-\delta''}^{+\delta''} (p - p_T)\, dz \qquad \text{(I—5a)}$$

El espesor de la superficie de ruptura en las condiciones distantes de las críticas tiene las dimensiones molecules iguales a $\delta' + \delta''$ y constituye, aproximadamente, varios b (donde b es la dimensión de las moléculas igual a fracciones de nm o a varios Å), es decir, $\delta' + \delta''$ equivale a unos 10^{-9} m; los valores de la tensión superficial σ se encuentran, de ordinario, en los márgenes de 10 a 10^3 mJ/m^2 (o sea, mN/m, o bien, din/cm). Respectivamente, los valores medios de la magnitud $p - p_T$ constituyen en la capa superficial, aproximadamente, $\sigma/(\delta' + \delta'') \sim 10^7 \ldots 10^9$ Pa ($10^3 \ldots 10^{10}$ din/cm^2, o sea, de 100 a 10 000 atm). En otras palabras, la «presión tangencial» p_T en la superficie de ruptura es negativa y muy grande en comparación con la presión hidrostática p en los volúmenes de las fases. El signo negativo de la magnitud p_T refleja, precisamente, la tendencia de la superficie a reducir su área.

La tensión superficial σ que es la medida macroscópica de la tendencia de la superficie a reducirse puede considerarse, de este modo, como característica integral de las fuerzas específicas que actúan en la capa superficial. El valor de esta fuerza tangencial es igual, numéricamente, al área comprendida entre la curva $p_T(z)$ y la recta p y no depende de la posición de la superficie divisoria mental (véase la fig. I—4), precisamente tal como debe suceder para una magnitud que se mide de manera directa.

Esta circunstancia, cuando se examinan los fenómenos superficiales en las superficies planas, permite elegir cualquier posición de la superficie divisoria, lo que se utilizará, pre-

cisamente, en el capítulo II durante la deducción de la ecuación de Gibbs. Ahora bien, cuando se analizan las superficies curvadas la situación, como se demostrará en el § 3 del capítulo dado, es más complicada: en este caso entre las dos fases existe una diferencia de presiones la cual conduce a que el método de descripción de los fenómenos superficiales dependa, de principio, de la elección de la superficie divisoria, con la particularidad de que existe cierta posición de esta superficie divisoria llamada «superficie de tensión» que proporciona determinadas ventajas desde el punto de vista de la evidencia física de la descripción.

Por analogía con el exceso de energía libre de la superficie σ es posible introducir las características de los excesos específicos (relacionados con la unidad de superficie) de la energía interna ε y de la entropía η en la capa superficial:

$$\varepsilon = \frac{\mathscr{E} - e'V' - e''V''}{S} = \int_{-\infty}^{0} (e - e')\, dz + \int_{0}^{\infty} (e - e'')\, dz, \qquad (\mathrm{I}-6)$$

$$\eta = \frac{\mathscr{S} - s'V' - s''V''}{S} = \int_{-\infty}^{0} (s - s')\, dz + \int_{0}^{+\infty} (s - s'')\, dz, \qquad (\mathrm{I}-7)$$

donde $\mathscr{E}$ es la energía interna de todo el sistema; $\mathscr{S}$, su entropía; e', s' y e'', s'', las densidades de la energía interna y de la entropía en las fases en contacto, respectivamente, y V' y V'', sus volúmenes.

De la definición de la energía libre se infiere que su densidad está ligada con la densidad de la energía interna e y la de la entropía s por la relación

$$f = e - s\mathrm{T}, \qquad (\mathrm{I}-8)$$

siendo en este caso

$$s = -\frac{\partial f}{\partial \mathrm{T}}\,. \qquad (\mathrm{I}-9)$$

La condensación sustancial de la energía libre en la superficie de ruptura significa que en ésta debe ser elevada también la densidad de la energía interna. La relación entre las magnitudes excesivas ε, σ y η puede obtenerse comparando las ecuaciones (I—4) y (I—8). Este procedimiento nos da:

$$\sigma = \int_{-\infty}^{0} [(e - s\mathrm{T}) - (e' - s'\mathrm{T})]\, dz + \int_{0}^{\infty} [(e - s\mathrm{T}) - (e'' - s''\mathrm{T})]\, dz =$$

$$= \int_{-\infty}^{0} (e - e')\, dz + \int_{0}^{\infty} (e - e'')\, dz - \left[\int_{-\infty}^{0} (s - s')\, dz + \int_{0}^{\infty} (s - s'')\, dz \right] \mathrm{T}.$$

Por consiguiente, en correspondencia con las expresiones (I—6) y (I—7)

$$\sigma = \varepsilon - \eta\mathrm{T}, \qquad (\mathrm{I}-10)$$

es decir, las relaciones termodinámicas ordinarias son aplicables a las magnitudes que caracterizan el valor excesivo de las funciones termodinámicas en la superficie de ruptura. Así, por ejemplo, la relación análoga a la (I—9) se escribe en la forma $\eta = -\, d\sigma/d\mathrm{T}$, y la ecuación de Gibbs—Helmholtz toma la forma

$$\varepsilon = \sigma - \mathrm{T}\frac{d\sigma}{d\mathrm{T}}\,. \qquad (\mathrm{I}-11)$$

Las investigaciones experimentales han demostrado (fig. I—5) que para la mayoría de los líquidos unicomponentes no asociados, lejos del punto crítico, la función σ (T) se encuentra próxima a la lineal [1]:

$$\sigma = \sigma_0 - \alpha (T - T_0), \qquad (I—12)$$

donde σ_0 es el valor de la tensión superficial para cierta temperatura T_0 mayor que la temperatura de fusión, y α, una constante empírica. La comparación de la expresión (I—12) con la expresión (I—10) demuestra que la constante α no es sino la condensación de la entropía en la capa superficial η (que, prácticamente, no depende de la temperatura). De este modo, los valores de $\alpha = \eta$ hallados experimentalmente e insertados en la tabla 2 evidencian que la magnitud de condensación de la entropía depende poco de la naturaleza de la sustancia y para una cantidad grande de sustancias es próxima a 0,1 mJ/m²·K (0,1 ergio/cm²·grad). Contando para una molécula (o, en rasgos aproximados, para un grado de libertad) en la capa superficial (10^{19} moléculas/m² siendo la dimensión de las moléculas $b \sim 3$ Å) la condensación de la entropía constituye 0,1 mJ·m^{-2}·K^{-1}/10^{19}·m^{-2} $\sim$ $\sim 10^{-23}$ J/K, lo que corresponde al valor de la constante de Boltzmann $k = 1{,}6 \cdot 10^{-23}$ J/K. Este incremento de la entropía en la capa superficial de un líquido puro puede interpretarse como mayor movilidad de las moléculas en la capa superficial en comparación con el volumen de la fase.

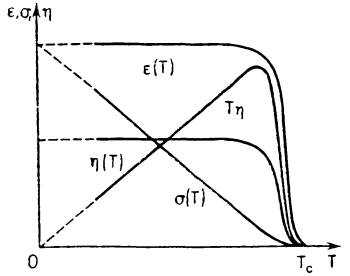


Fig. I—5. Excesos específicos de parámetros termodinámicos en la capa superficial es función de la temperatura: los de energía libre σ, de energía total ε, de entropía η y del calor latente de formación de la superficie ηT.

La comparación de las ecuaciones (I—11) y (I—12) nos da

$$\varepsilon = \sigma_0 - \alpha (T - T_0) + \alpha T = \sigma_0 + \alpha T_0 = \text{const.}$$

Por consiguiente, la condensación de la energía interna en la capa superficial en un amplio intervalo de temperaturas no depende de la temperatura (véase la fig. I—5) y puede considerarse —como destacó Einstein— en calidad de característica universal de la superficie de la fase líquida (véase la tabla 2). La constancia de ε demuestra que la condensación de la capacidad calorífica $C_s = d\varepsilon/dT$ en la capa superficial del líquido unicomponente (en el caso examinado) es igual a cero. Esto significa, a su vez, que la superficie no comunica a las moléculas grados de libertad complementarios; y el valor positivo finito de η evidencia que a los grados de libertad que se tienen es inherente una entropía más alta (éstos son «más libres») [2]. A la disminución de la tensión superficial σ con el crecimiento de la temperatura, siendo constante el valor de la magnitud ε, le corresponde el aumento del calor latente de formación de la superficie ηT.

En las proximidades de la temperatura crítica tiene lugar el acercamiento de la composición de las fases y, debido a ello, la desaparición de los excesos

---

[1]) Eötvös propuso una ecuación más compleja próxima por su forma que describía con mayor precisión la tensión superficial de los líquidos en función de la temperatura.

[2]) Como se conoce de la teoría de la capacidad calorífica de Einstein—Debye, la entropía de las oscilaciones es tanto más alta cuanto menor es la rigidez del enlace de las partículas oscilantes.

Tabla 2

Características energéticas de la superficie (σ, η, ε) y del volumen ($\mathcal{H}$) de las fases condensadas en el límite con el aire [6]

Sustancia	T, K	σ, $\frac{mJ}{m^2}$	η, $\frac{mN}{m}\cdot K^{-1}$	ε, $\frac{mJ}{m^2}$	$\mathcal{H}$, $\frac{J}{mol}$	$\frac{1}{4}\frac{\mathcal{H}}{V_m^{2/3}N_A^{1/3}}$, $\frac{mJ}{m^2}$
H_2	14,7	2,9	0,14	5	$9,1\cdot10^2$	2,8
N_2	70	10,5	0,19	24	$5,7\cdot10^3$	16
NH_3	284	23	0,14	63	$2,1\cdot10^4$	70
Octano	293	21,8	0,06	39	—	—
Benceno	293	28,9	0,13	67	$2,3\cdot10^4$	35
H_2O	293	72,7	0,16	119	$4,5\cdot10^4$	190
NaCl	1096	114	0,07	180	—	—
Hg	273	480	0,22	540	$5,0\cdot10^4$	300
Zn	750	753	0,4	1050	—	—
Pt	2273	1820	—	—	—	—

superficiales de las funciones termodinámicas; en este caso, en un intervalo de varios grados, se observa una disminución brusca de los valores de ε y de η, así como la desviación de la función σ (T) respecto a la lineal (véase la fig. I—5).

§ 2. Energía superficial y las interacciones intermoleculares en la fase condensada

En el párrafo anterior hemos introducido la definición macroscópica de la energía superficial libre y total como exceso de energía en la capa superficial. Ahora abordemos esta cuestión desde un punto de vista algo distinto: sobre la base del análisis aproximado de la energética de interacción de las partículas que forman el cuerpo, o sea, de átomos, moléculas o iones (que en el caso general se denominarán, para mayor brevedad, «moléculas»).

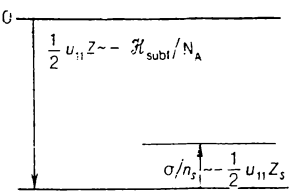


Fig. I—6. Esquema que ilustra la disminución de la energía (por 1 mol de sustancia) durante el paso de las moléculas desde la fase gaseosa hacia el volumen y en la superficie de la fase condensada

Examinemos como estado inicial («estado de comparación») un gas fuertemente enrarecido. La condensación —la formación de un líquido o de un cristal—conduce a la disminución de la energía de este sistema como resultado de saturación de las fuerzas de adhesión de las moléculas en la fase condensada. Semejante disminución de la energía por un mol de sustancia $\Delta\mathcal{U} < 0$ que, por su sentido físico, corresponde a la energía (calor) de sublimación $\mathcal{H}_{subl}$ o de evaporación $\mathcal{H}_{ev}$ (con signo opuesto) [1] es igual a

$$\mathcal{H} \approx -\Delta\mathcal{U} \sim -\frac{1}{2}ZN_A u_{11}, \qquad (I-13)$$

donde Z es el número de coordinación (número de vecinos de la molécula) en el volumen de la fase condensada dada; N_A, el número de Avogadro, y $u_{11} < 0$,

[1]) Aquí y en algunos lugares más adelante comparamos las magnitudes $\mathcal{U}$ y $\mathcal{H}$ sin hacer diferencia entre las mismas, por cuanto se examinan las fases condensadas

energía de adhesión de dos moléculas vecinas (fig. I—6). Sin embargo, para las moléculas que resultan encontrarse en la superficie donde el número de vecinos es menor y no tiene lugar la saturación mutua de las fuerzas intermoleculares, esta disminución de la energía durante la condensación será menor por su valor absoluto en la magnitud σS (o, más exactamente, en εS, donde S es el área de la superficie), es decir, el nivel de energía de las moléculas en superficie resultará superior a la misma magnitud en comparación con las moléculas en el volumen de la fase condensada (véase la fig. I—6). En otras palabras, el exceso de energía de la capa superficial puede interpretarse como «déficit del déficit» de energía del sistema (como una disminución no total de energía al establecerse los enlaces intermoleculares) como resultado de que los enlaces superficiales quedan no compensados.

Para obtener la relación de la energía superficial con la adhesiva de las moléculas en el volumen de la fase condensada introduzcamos la magnitud W_{coh} llamada *trabajo*, o *energía de cohesión*. Esta magnitud puede definirse como trabajo que es necesario realizar en el proceso isotérmico reversible de separación de una columna de sección unitaria en dos partes. Por cuanto en este proceso se forman dos superficies de área unitaria, el trabajo de cohesión es igual al valor duplicado de tensión superficial, o sea, $W_{\text{coh}} = 2\sigma$. Si a una unidad de área de la superficie le corresponden n_s moléculas cada una de las cuales, antes de la división del cuerpo en partes, estaba en interacción con Z_s moléculas vecinas de la otra mitad del cuerpo, entonces $W_{\text{coh}} \approx n_s Z_s |u_{11}|$. En este caso, la energía superficial puede evaluarse como

$$\sigma = \frac{1}{2} W_{\text{coh}} \approx \frac{1}{2} n_s Z_s |u_{11}|. \qquad (\text{I}-14)$$

La densidad de las moléculas en la superficie está ligada con el volumen molar V_m y con el volumen de la molécula $V_{\text{mol}} = V_m/\text{N}_\text{A}$ por la relación $n_s \approx \approx V_{\text{mol}}^{-2/3} = (V_m/\text{N}_\text{A})^{-2/3}$; de aquí

$$\sigma \approx \frac{\mathscr{H}}{V_m^{2/3}\text{N}_\text{A}^{1/3}} \frac{Z_s}{Z}, \qquad (\text{I}-15)$$

donde el valor de Z_s/Z constituye fracciones de la unidad, por ejemplo, 1/4.

Por consiguiente, en esta aproximación la energía superficial específica es proporcional al calor de evaporación (sublimación) e inversamente proporcional al volumen molar elevado a la potencia 2/3. Esta relación entre las magnitudes σ y $\mathscr{H}$ se denomina regla de Stefan. Los datos insertados en la tabla 2 muestran que la regla de Stefan se cumple aproximadamente: a las variaciones de magnitud del calor de evaporación en tres órdenes, al pasar desde los gases nobles y cristales moleculares hacia los compuestos iónicos y covalentes y los metales, les corresponde aproximadamente un mismo crecimiento de la energía superficial específica. Para los sólidos para los cuales es difícil determinar la magnitud σ (véase más detalladamente el § 4 del capítulo dado) la relación (I—15) permite evaluar los posibles valores de la energía superficial.

Los valores de los calores de evaporación y de sublimación son próximos. Cerca del punto de fusión también se diferencian poco las densidades del sólido y de la masa fundida que se forma a partir de éste. En correspondencia, son aproximadamente iguales también los valores de las energías superficiales en los límites líquido—vapor $\sigma_{\text{líq.gas}}$ y sólido—vapor (gas) $\sigma_{\text{sól.gas}}$. A diferencia de ello, la energía de interfase $\sigma_{\text{sól.líq}}$ en la superficie de separación del sólido con su masa fundida es, por regla general, baja: análogamente a como el calor de fusión constituye, aproximadamente, un 10% del calor de evapora-

ción, también para la tensión superficial $\sigma_{\text{sól.líq}}$ se observan también valores que no superan una décima parte de la tensión superficial de la masa fundida.

Siguiendo a Rebínder, analicemos la relación de la energía superficial con otra magnitud macroscópica que caracteriza las interacciones intermoleculares, a saber, con la presión interna. Para mayor sencillez y claridad supongamos que la fase líquida, prácticamente, es no volátil (no fugaz), o sea $f'' < f'$, y la densidad de la energía libre f varía linealmente en la superficie de ruptura de espesor $\delta' = \delta$ desde el valor volumétrico f' hasta cierto valor f_m (fig. I—7). Representemos la tensión superficial σ como trabajo que es necesario consumir para hacer salir del seno de la fase a la capa superficial las moléculas contenidas en 1 $m^2 \cdot \delta$ m $= \delta$ m^3 de líquido, es decir, $\delta \times n$ moléculas (n es el número de moléculas en 1 m^3 de líquido):

$$\sigma = k_1 (f_m - f') \delta;$$

aquí k_1 es un coeficiente adimensional que, en la aproximación examinada, constituye 1/2. La magnitud $\mathscr{K}$ igual a

$$\mathscr{K} = \frac{\sigma}{\delta} = k_1 (f_m - f'), \text{ J/m}^3, \quad (\text{I}-16)$$

es la densidad media del exceso de energía, es decir, de la insuficiencia de energía de adhesiva en la capa superficial; es próxima, por el orden, a la densidad de la energía adhesiva en el volumen de la fase.

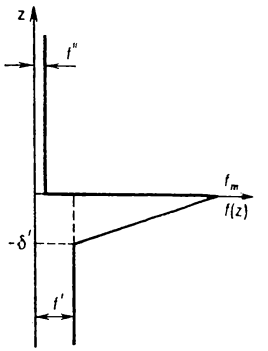


Fig. I—7. Dependencia esquematizada $f(z)$ para el sistema líquido no volátil—vapor

Se puede llegar a la relación (I—16) también por un camino algo distinto. La magnitud f/n es la energía excesiva (potencial) de una molécula unitaria en la capa superficial. En este caso, la magnitud $\Phi = |\text{grad } f|/n$ corresponde a cierto valor promediado de la fuerza que actúa sobre cada molécula cuando ésta se desplaza desde el interior a la capa superficial y que se opone a su salida a la superficie. En el caso considerado de variación lineal f en la superficie de ruptura

$$|\text{grad } f| = \frac{k_2 (f_m - f')}{\delta} = \frac{k_2}{k_1} \frac{\sigma}{\delta^2},$$

donde k_2 es un coeficiente adimensional que para el modelo simple adoptado es igual a la unidad (véase la fig. I—7). El producto de la magnitud Φ por el número de moléculas en la capa superficial:

$$\Phi n \delta = \frac{k_2}{k_1} \frac{\sigma}{\delta} \approx \mathscr{K}, \text{ N/m}^2, \text{ o J/m}^2, \quad (\text{I}-16\text{a})$$

es la fuerza «no compensada» total que actúa por parte del líquido sobre las moléculas de la unidad del área de la capa superficial y que atrae estas moléculas al volumen del líquido.

Para este enfoque, la magnitud $\mathscr{K}$, por su sentido físico, es la medida de «apretura» de las moléculas en el interior del líquido debido a su atracción recíproca, es decir, una magnitud próxima por su sentido a la *presión interna (molecular)*: la fuerza que retiene las moléculas de líquido (o de sólido) en un volumen el cual resulta en varios órdenes menor que aquel que las moléculas de esta sustancia ocuparían en estado de gas perfecto para la misma presión exterior p. En el gas perfecto (ideal) $\mathscr{K} = 0$; en un gas real $\mathscr{K}$ corresponde a la corrección para la atracción en la ecuación de Van der Waals. Ahora bien, en las fases condensadas la presión interna alcanza valores sumamente grandes. Si

se toma en consideración que el espesor de la capa superficial δ es próximo al tamaño de las moléculas ($\delta \sim b$) y que los valores de σ se encuentran en los límites desde unidades hasta miles de mJ/m^2, entonces el valor de $\mathcal{K}$ constituye de 10^7 a 10^{10} N/m^2 (es decir, llega a muchos miles de atmósferas) [1].

De este modo, la presión interna $\mathcal{K}$ es el conjunto de todas las fuerzas elementales que actúan entre las moléculas (en el área de 1 m^2) y que es necesario superar para sacar las moléculas del volumen a la superficie. En otras palabras, para formar una nueva superficie es preciso realizar un trabajo contra las fuerzas de cohesión, y este trabajo, en el proceso isotérmico, se acopia en la capa superficial en forma de energía excesiva que se caracteriza por la densidad $\mathcal{K} \sim f_m - f'$ [J/m^3].

La interpretación de la energía superficial como medida de insuficiencia de energía adhesiva en la capa superficial subraya que en la magnitud σ que se mide macroscópicamente se manifiesta la presión molecular $\mathcal{K}$ que no se puede determinar de modo directo; es racional considerar precisamente esta última magnitud como característica «primaria» de la adhesión de las moléculas en el seno de la fase.

Las magnitudes semejantes por su dimensión ($N/m^2 \equiv J/m^3$) y próximas por el orden de magnitud al valor de $\mathcal{K}$ determinan también otras propiedades de las fases condensadas (líquidas y sólidas) igualmente relacionadas con el trabajo contra las fuerzas adhesivas (cohesivas). Tal es el módulo de elasticidad E igual a la fuerza que recae sobre una unidad de área durante la deformación elástica del cuerpo (para un alargamiento convencional de 100%). A estas magnitudes pertenece también la llamada resistencia teórica del cristal ideal P_{id}, o sea, la fuerza que se debe aplicar a una unidad de sección del cuerpo para que tenga lugar una ruptura simultánea de todos los enlaces en esta sección. Por cuanto $V_m \sim N_A b^3$ y la regla de Stefan puede escribirse en forma de $\mathcal{H}/V_m \sim \sigma/b$, va a parar a esta serie de magnitudes también la energía de sublimación $\mathcal{H}_{subl}$ mencionada anteriormente. De este modo, se establece una igualdad aproximada por los órdenes de magnitud:

$$\mathcal{K} \sim E \sim P_{id} \sim \frac{\mathcal{H}_{subl}}{V_m} \sim \frac{\sigma}{b} \sim |p_T|. \qquad (I-17)$$

Las magnitudes $\mathcal{K}$, E, P_{id}, $\mathcal{H}_{subl}/V_m$ y σ/b son características macroscópicas de las interacciones entre moléculas (átomos, iones) como fuerzas adhesivas por unidad de área o como densidades de la energía de adhesión y, en fin de cuentas, poseen una misma naturaleza: la interacción de las cargas eléctricas eficaces próximas por el orden de magnitud a la carga del electrón e y separadas por distancias b que son del orden de distancias interatómicas.

La magnitud e^2/b que en las unidades SI se expresa como $e^2/4\pi\varepsilon_0 b$ [2]) y es igual, aproximadamente a 10^{-18} J (10^{-11} ergios), por el orden de magnitud representa la energía, y la magnitud $e^2/4\pi\varepsilon_0 b^2 \approx 10^{-9}$ N (10^{-4} dinas) representa la fuerza de interacción de los átomos o moléculas vecinos, es decir, la estabilidad de su enlace. Estas magnitudes multiplicadas por el número de átomos (moléculas) correspondientes a 1 m^2 de sección del cuerpo $n_s = 1/b^2$ dan, respectivamente, una evaluación aproximada de la energía de cohesión $W_{coh} = 2\sigma \sim e^2/4\pi\varepsilon_0 b^3 \approx$ varios 10^3 mJ/m^2 (ergios/cm^2), y las fuerzas de adhesión

---

[1]) Por consiguiente, la presión interna (molecular) $\mathcal{K}$ y la presión tangencial p_T son magnitudes recíprocamente relacionadas de un mismo orden (compárese el texto en gallarda en las págs. 23—24).

[2]) La constante eléctrica (permitividad del vacío) ε_0 es igual a $8{,}85 \cdot 10^{-12}$ F/m; la carga del electrón e es igual a $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C $= 4{,}8 \cdot 10^{-10}$ CGSE.

por 1 m^2 (o la energía de adhesión en una unidad de volumen):

$$\mathscr{K} \sim P_{id} \sim E \sim \frac{\mathscr{H}_{subl}}{V_m} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 b^4} \sim 10^{10}\ N/m^2\ (10^{11}\ dina/cm^2). \qquad (I-17a)$$

Las variaciones de la carga eficaz de las partículas desde el valor de e hasta fracciones de carga del electrón y de la distancia b dentro de los márgenes de varios angströms dan los valores de la magnitud σ desde unidades de mJ/m^2 para los gases nobles y decenas de mJ/m^2 para los «líquidos ordinarios» hasta miles de mJ/m^2 para los metales y compuestos con alto punto de fusión.

La evaluación elemental, efectuada con anterioridad, de la energía superficial puede precisarse por diferentes caminos, en dependencia de la naturaleza de la fase condensada y del carácter de las interacciones intermoleculares en

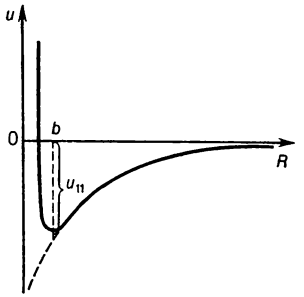


Fig. I—8. Energía potencial de interacción de dos moléculas en función de la distancia entre éstas

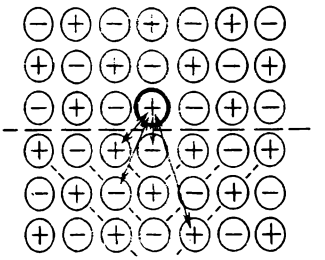


Fig. I—9. Esquema de adición de las interacciones en la red iónica

ésta. Así, por ejemplo, la distancia intermolecular b puede determinarse comparando las fuerzas de atracción intermolecular y de la llamada repulsión «borniana» de las moléculas a pequeñas distancias, la cual se engendra debido al solapado de las envolturas electrónicas de las moléculas que se aproximan; la distancia de equilibrio $R \approx b$ (fig. I—8) corresponde al mínimo del potencial de interacción de las moléculas. Este último puede describirse mediante la relación de la forma:

$$u = -\frac{a_1}{R^n} + \frac{b_1}{R^m}. \qquad (I-18)$$

El primer sumando de esta expresión describe la atracción recíproca de las moléculas, y el segundo, su repulsión, con la particularidad de que el exponente de la potencia m se toma igual a 10...12, mientras que el valor de n depende de la naturaleza de las fuerzas de atracción de las moléculas. Un incremento muy brusco de la energía de repulsión borniana a medida que disminuye la distancia entre las moléculas conduce a que para los pequeños valores de n (para la interacción coulombiana de los iones) la profundidad del pozo de potencial u_{11}, como se advierte en la fig. I—8, se determina, fundamentalmente, por la energía de atracción de las moléculas en la cercanía de la posición de equilibrio.

Las relaciones, expuestas antes, entre las características macroscópicas de los sólidos ($\mathscr{K}$, P_{id}, E y $\mathscr{H}/V_m$) y las magnitudes e y b son las más aplicables a la descripción de las propiedades de los cristales iónicos para los cuales el potencial de las fuerzas de atracción entre iones individuales corresponde a la ley de Coulomb ($n = 1$). Sin embargo, en este caso es necesario tener en

cuenta que a la par de la atracción de los iones más cercanos existe la repulsión de los iones de carga del mismo signo pertenecientes a la siguiente esfera de coordinación, otra vez la atracción en la esfera consiguiente, etc., o sea, es necesario sumar las interacciones de todos los pares de iones (tomando en consideración sus signos) por ambos lados de la futura superficie de separación (fig. I—9). Además, debe tenerse en cuenta la relajación parcial en la capa adjunta a la superficie durante la división del cristal en partes. La mencionada suma de las energías de interacción de diferentes iones da como resultado un coeficiente numérico de orden de una unidad; una pequeña diferencia entre el resultado y el obtenido por el cálculo verificado según el esquema simplificado está relacionada con el carácter —de alternación de signos— de las interacciones, cuando las acciones entre los iones alejados se compensan, aproximadamente, y el aporte principal al trabajo de conhesión lo hacen los vecinos más próximos, proporcionando también la energía superficial.

Las interacciones de las moléculas no cargadas (que, con frecuencia, se denominan también las de Van der Waals, por cuanto con éstas está ligada la aparición de correcciones en la ecuación de Van der Waals) pueden describirse, de forma aproximada, por el potencial de Lennard — Jones:

$$u = -\frac{a_1}{R^6} + \frac{b_1}{R^{12}} . \qquad (\mathrm{I}-18a)$$

En el caso general, la constante de atracción intermolecular a_1 incluye tres componentes que describen, respectivamente, la interacción de dos dipolos constantes (*interacción de orientación* dipolo-dipolo), de un dipolo con una molécula no polar (*interacción de inducción*) y la llamada *interacción de dispersión* [7] de dos moléculas no polares de acuerdo con London:

$$a_1 = \frac{\mu^4}{24\pi^2\varepsilon_0^2 kT} + \frac{\mu^2\alpha_{mol}}{2\pi\varepsilon_0} + \frac{3}{4} h\nu_0\alpha_{mol}^2. \qquad (\mathrm{I}-19)$$

Aquí μ es el momento dipolar; α_{mol}, la polarizabilidad de las moléculas; h, la constante de Planck; ν_0, la frecuencia característica de oscilación de las cargas con que está relacionada la interacción de las moléculas, y la magnitud $h\nu_0$ es la energía mínima de excitación recíproca de las moléculas (corresponde a las regiones infrarroja, visible o ultravioleta del espectro de absorción). Las interacciones de dispersión vienen condicionadas por la atracción entre el dipolo aparecido debido a la fluctuación en una molécula y el momento dipolar de otra molécula inducido por el primero. Durante la interacción de las moléculas individuales el primer sumando de la expresión (I—19) puede constituir desde 0 (para las moléculas no polares) hasta $\sim$ 50% y más (para las moléculas con el momento dipolar grande, por ejemplo, las de agua); el segundo sumando no excede, ordinariamente, de 5 a 10%, mientras que al tercero, que refleja la interacción más universal de dispersión le corresponde, en muchos casos, más de la mitad de toda la energía de atracción, llegando a 100% para los hidrocarburos no polares.

Una particularidad sustancial de las interacciones de dispersión es su —por decirlo así— «aditividad aritmética» (por lo menos, aproximada): para dos volúmenes de una fase condensada separados por un huelgo tiene lugar la adición de la atracción de las moléculas individuales (aunque el valor de la magnitud a_1 puede diferenciarse de su valor en el vacío debido a la influencia mutua de las moléculas en la fase condensada). El papel perteneciente a la componente de dispersión es de especial importancia durante la interacción de las moléculas de las fases condensadas a distancias grandes (en comparación con las dimensiones moleculares). El momento dipolar total de las fases macro-

scópicas en la mayoría de los casos es igual a cero: los dipolos constantes que las integran se orientan en el espacio de tal modo que sus campos eléctricos se neutralizan mutuamente. Por el contrario, cada molécula de la fase dada se polarizará bajo la influencia de dipolos fluctuantes de otra fase y entrará en interacción con éstos. A raíz de ello, a grandes distancias la interacción de las moléculas de las fases condensadas y, por esta razón, también de las partículas que las mismas forman, viene determinada prácticamente por completo por la interacción de dispersión; este caso es especialmente sustancial durante la interacción de las partículas de la fase dispersa a través de finas capas intercaladas del medio de dispersión, tema que se analiza detalladamente en el capítulo IX.

Para determinar el trabajo de cohesión, examinemos, siguiendo la llamada teoría microscópica de Hamaker y De Boer, los resultados de la suma de las interacciones de dispersión entre las moléculas contenidas en dos volúmenes semiinfinitos de una fase condensada separados por un huelgo plano de anchura h (fig. I—10). La esencia de este enfoque simplificado reside en la adición simple de las fuerzas de atracción de todas las moléculas comprendidas en estos volúmenes. La energía de interacción de las fases U_{mol} se determinará calculando para una unidad de área de la interfase. En correspondencia, la magnitud U_{mol} es igual a la energía de interacción de las moléculas, que se encuentran en un cilíndro infinitamente largo de sección unitaria S sobre el plano O_1, con las moléculas en todo el volumen situado bajo el plano O_2. Esta adición de las interacciones de las moléculas puede sustituirse, de forma aproximada, por la integración respecto a cuatro coordenadas: una coordenada vertical en el volumen sobre O_1 y tres coordenadas en el volumen bajo O_2.

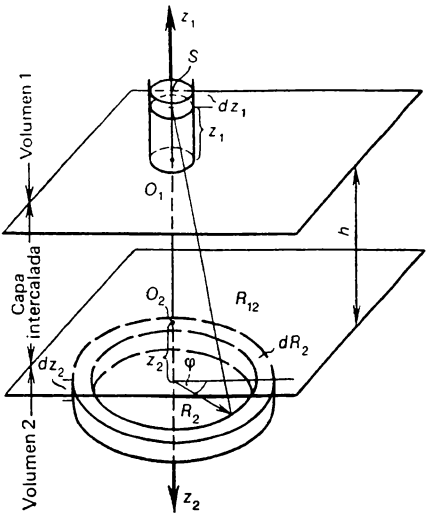


Fig. I—10. Adición de interacciones moleculares de dispersión según Hamaker y De Boer

A partir de la simetría del problema se advierte que es racional valerse de coordenadas cilíndricas con los ejes verticales z_1 y z_2 (contando z_1 hacia arriba desde la superficie O_1 y z_2 hacia abajo desde la superficie O_2), radio R_2 y ángulo φ (véase la fig. I—10). Es de suponer que todas las moléculas que se encuentran en el elemento pequeño $dV_1 = S dz_1$ del volumen 1 interactúan de modo igual con las del elemento pequeño dV_2 del volumen 2 situado a una distancia R_{12} respecto a dV_1, por consiguiente:

$$U_{mol} = -n^2 a_1 \int_{z_1} \int_{z_2} \int_{R_2} \int_{\varphi} \frac{1}{R_{12}^6} dz_1\, dz_2\, dR_2\, R_2\, d\varphi. \qquad (I-20)$$

Aquí $a_1 = a_L = 3/4\ h\nu_0 \alpha_{mol}^2$, puesto que se toman en consideración tan sólo las interacciones de dispersión; n es la concentración de las moléculas en los volúmenes 1 y 2. Por cuanto todos los elementos del anillo $z_2 = \text{const}$, $R_2 = \text{const}$ se encuentran a una distancia igual respecto a dV_1 y el volumen de este anillo es $2\pi R_2 dz_2 dR_2$, el resultado de la integración respecto a $d\varphi$ puede

anotarse en la forma

$$U_{\text{mol}} = -2\frac{A_{11}}{\pi}\int_{z_1}\int_{z_2}\int_{R_2}\frac{R_2}{R_{12}^6}\,dz_1\,dz_2\,dR_2.$$

La magnitud introducida $A_{11} = \pi^2 n^2 a_L$ lleva el nombre de constante de Hamaker y tiene la dimensión de la energía [J]. Las magnitudes R_2, R_{12} y $z_1 + z_2 + h$ están ligadas por la relación geométrica $R_{12}^2 = R_2^2 + (z_1 + z_2 + h)^2$. La integración respecto a R_2 nos da la interacción del elemento de volumen dV_1 con la sustancia que se encuentra entre los planos z_2 y $z_2 + dz_2$:

$$-\frac{A_{11}}{\pi}\int_{R_2=0}\frac{d(R_2^2)\,dz_1\,dz_2}{[R_2^2+(z_1+z_2+h)^2]^3} = -\frac{A_{11}}{2\pi(z_1+z_2+h)^4}\,dz_1\,dz_2.$$

La tercera integración —respecto a z_1— nos da la interacción del volumen 1 con la capa intercalada del volumen 2 cuyo espesor es dz_2:

$$= \frac{A_{11}}{6\pi(z_2+h)^3}\,dz_2.$$

Finalmente, la cuarta integración —respecto a z_2— nos da la magnitud buscada U_{mol}:

$$U_{\text{mol}} = -\frac{A_{11}}{12\pi h^2} \qquad (\text{I}-21)$$

(en unidades de energía por unidad de área de las superficies de separación); el signo menos corresponde a la atracción. Cabe señalar que la integración respecto a cuatro coordenadas aumenta en cuatro unidades la potencia de la coordenada lineal (de la distancia): desde — 6 hasta — 2.

El método más estricto de cálculo de la interacción de dispersión de dos volúmentes desarrollado por Lifshits en su teoría **macroscópica** viene expuesto brevemente en el § 2 del capítulo IX.

El trabajo de cohesión para una fase condensada con estructura molecular puede considerarse como el límite al cual tiende la magnitud U_{mol} durante la disminución del espesor del huelgo h hasta el tamaño de las moléculas b; en este caso, para $h = h_0 = b$

$$\frac{1}{2}W_{\text{coh}} = \sigma = -\frac{1}{2}U_{\text{mol}}(b) \approx \frac{A_{11}}{24\pi b^2}. \qquad (\text{I}-22)$$

Se sobreentiende que a distancias conmensurables con las dimensiones de las moléculas la sustitución, realizada anteriormente, de la suma de interacciones de las moléculas individuales por la integración pierde su fundamento; por esta razón a la magnitud b se le puede atribuir tan sólo cierto valor eficaz que corresponde, por su orden, a las distancias intermoleculares.

Para las sustancias orgánicas cuyas moléculas contienen grupos polares, a la par de fuerzas de dispersión es necesario examinar componentes no dispersas de la interacción relacionadas, en particular, con las presencia de dipolos y de multipolos constantes, especialmente, con la formación de enlaces (puentes) de hidrógeno; semejantes fuerzas actúan, preferentemente, entre los vecinos más próximos y, a diferencia de las interacciones de dispersión, no se suman a grandes distancias en el volumen de las fases. En correspodencia, la energía superficial puede dividirse en componentes dispersa σ^d y no dispersa σ^n (de acuerdo a Foux): $\sigma = \sigma^d + \sigma^n$. La aportación de una u otra componente a la energía superficial depende sustancialmente de la naturaleza de la fase. Para las fases condensadas no polares, por ejemplo, para los hidrocarburos saturados en los

cuales entre las moléculas actúan solamente las fuerzas de dispersión, $\sigma^n \approx 0$ y $\sigma \approx \sigma^d \approx 20$ mJ/m^2. Para el líquido polar —agua— la aportación principal (~70%) a la energía de la interacción molecular la hacen las interacciones de hidrógeno y las dipolares, mientras que a las fuerzas de dispersión corresponde no más del 30%; ésta es la causa de que para el agua $\sigma^n \approx 50$ mJ/m^2 y $\sigma^d \approx$ ≈ 20 mJ/m^2.

En los compuestos iónicos y covalentes, así como en los metales la componente dispersa σ^d se diferencia de sus valores para las sustancias no polares orgánicas, principalmente, dentro de los límites de la diferencia de sus densidades. La tensión superficial σ de los compuestos en los cuales la cohesión se debe, preferentemente, a las interacciones no dispersas (altamente energéticas, de valencia) alcanza valores muy altas (de 10^3 mJ/m^2 y mayores). Por esta causa, para los mismos la aportación de la componente dispersa σ^d a la magnitud de la tensión superficial σ resulta no tan considerable como para los hidrocarburos. No obstante, también en estos casos las fuerzas de atracción a grandes distancias que implican los fenómenos, examinados en el capítulo IX, de pérdida de estabilidad en los sistemas coloidales están relacionadas, precisamente, con las fuerzas de dispersión de largo alcance las cuales, debido a su carácter aditivo, hacen una aportación determinante a la interacción de las partículas grandes en comparación con las moléculas.

Está claro que todo lo expuesto acerca de la aportación de las interacciones de dispersión y no dispersión a la magnitud de la tensión superficial es válido también para la magnitud del trabajo de cohesión.

La igualdad $W_{coh} = 2\sigma$ tiene lugar para cualesquiera fases líquidas: polares y no polares. En efecto, durante el acercamiento de dos volúmenes de sección unitaria hasta su contacto directo, cuando $h = b$, ocurre su confluencia y desaparecen por completo dos superficies de separación (interfases) con energía total igual a 2σ. En cambio, la igualdad $2\sigma = -U_{mol}(b)$ es válida solamente para las fases líquidas no polares en las cuales la interacción de las moléculas viene condicionada por las fuerzas de dispersión $\sigma \approx \sigma^d$.

El acercamiento de dos volúmenes de la fase sólida hasta su contacto directo no se acompaña de su completa fusión ni siquiera en el vacío. A consecuencia de la pequeña movilidad de las moléculas en el cuerpo sólido las diferencias de la estructura en la superficie y en el volumen no pueden desaparecer espontáneamente. De este modo, incluso durante el contacto directo de los sólidos aparece un límite físico real de separación con el valor característico de energía libre específica $\sigma^* \neq 0$, que en el caso de dos cristales se denomina *energía libre específica del límite o borde de granos* $\sigma_{b.gr}$. Ésta es la causa de que también para los sólidos no polares la magnitud $-{}^1/_2\, U_{mol}(b)$ resulta menor que la energía superficial σ, es decir, $-U_{mol}(b) = 2\sigma - \sigma^*$.

El borde de granos de un cuerpo sólido policristalino unicomponente representa una superficie específica de separación de dos volúmenes de la misma composición que se encuentran en el mismo (sólido) estado de fase. La estructura de los bordes de granos y su energía superficial libre específica $\sigma_{b.gr}$ se determinan, en muchos aspectos, por el grado de alteración de la orientación de los granos de unos respecto a otros. Si la alteración de la orientación mutua de las porciones vecinas de los cristales (en este caso se denominan bloques) es débil, entonces el valor de $\sigma_{b.gr}$ es pequeño e incrementa, aproximadamente, de forma lineal con el aumento del ángulo de alteración de la orientación. En la fig. I—11, *a* está representada la forma más simple de semejante límite «de ángulo pequeño» de los bloques; los bordes de los planos atómicos incompletos pueden considerarse como defectos lineales especiales de la estructura del sólido llamados dislocaciones en el borde (véase también la pág. 369).

Para los granos muy desorientados cerca del límite aparecen porciones de material reducido a estado amorfo, y el espesor de estas porciones puede constituir varias distancias intermoleculares. La energía de estos bordes —«de ángulo grande»— de granos depende en menor grado de su desorientación, sin embargo, para ciertos ángulos de desorientación correspondientes, en particular, a los llamados límites de macla, pueden aparecer mínimos bruscos del valor de la energía del borde de grano (fig. I—11, *b*). Los valores máximos de la magnitud $\sigma_{b.gr}$ dependen de la naturaleza del sólido; de ordinario, alcanzan un tercio del valor de la energía superficial de la divisoria sólido — vapor para los metales y una mitad, aproximadamente, para los cristales iónicos.

La energía elevada de las zonas del cuerpo sólido cerca del borde de granos y de otros defectos de la estructura condiciona la alta actividad química del material del sólido en las proximidades de la salida de estos defectos a su superficie. Esta circunstancia puede intensificar sustancialmente el desarrollo de

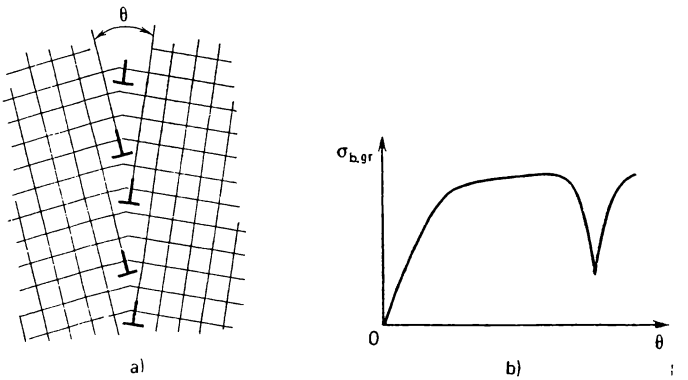


Fig. I—11. a) Esquema del borde de grano (para el ángulo pequeño de alteración de la orientación θ); b) Dependencia entre la energía libre específica del borde de granos $\sigma_{b.gr}$ y el ángulo de alteración de la orientación θ

los diferentes procesos de interacción de los sólidos con las fases que los rodean, incluyendo los numerosos procesos catalíticos y de corrosión. El estudio de la influencia que la estructura defectuosa de los sólidos ejerce sobre su actividad química, constituye una de las misiones primordiales de la nueva rama de la ciencia que surgió en los últimos decenios, a saber, la química del sólido.

§ 3. Influencia de la curvatura de la superficie sobre el equilibrio en un sistema unicomponente

Hasta el momento hemos analizado los fenómenos superficiales en los sisa temas en los cuales las fases coexistentes están separadas por una divisori-interfacial plana o prácticamente plana (con gran radio de curvatura). La curvatura de la interfase introduce cambios sustanciales en las propiedades termodinámicas del sistema, determinando una serie de efectos importantes pertenecientes al círculo de fenómenos capilares. Para los sistemas altamente dispersos es característica una gran curvatura de las superficies de separación de las fases, razón por la cual es necesario tomar en consideración su influencia durante el análisis de las propiedades termodinámicas de semejantes sistemas.

3.1. Ley de Laplace

Examinemos las condiciones de equilibrio entre una gota de radio r y un gran volumen de vapor a presiones constantes en cada una de las fases y a temperatura constante. Supongamos que cerca del equilibrio un pequeño número de moléculas que corresponde al aumento del radio de la gota en δr pasa del vapor a la gota; en este caso la presión y, por consiguiente, también el potencial químico de la sustancia quedan prácticamente constantes. La condición de la proximidad del sistema al equilibrio, es decir, al mínimo de su potencial termodinámico $\mathcal{G}$, se anota en forma de igualdad a cero de la primera variación $\delta\mathcal{G}$:

$$\delta\mathcal{G} = -\Delta p \delta V + \delta(\sigma S) = -\Delta p \delta V + \sigma \delta S + S \delta\sigma = 0,$$

donde $\Delta p = p' - p''$ es la diferencia de presión en la gota p' y en el vapor p''; V, el volumen de la gota, y S, la superficie de la gota.

Gibbs demostró que para una posición determinada de la superficie divisoria la magnitud $\delta\sigma = 0$; es la llamada *superficie de tensión*. Para la superficie de tensión se puede escribir:

$$\Delta p = \sigma \frac{\delta S}{\delta V}. \qquad (\text{I}-23)$$

Para las partículas esféricas $\delta S = 8\pi r \delta r$ y $\delta V = 4\pi r^2 \delta r$. Sustituyendo estas expresiones en la fórmula (I—23) obtenemos la ley de Laplace:

$$\Delta p = p_\sigma = \frac{2\sigma}{r}. \qquad (\text{I}-24)$$

La magnitud $\Delta p = p_\sigma$ es la diferencia de presiones en fases vecinas separadas por una superficie curvada y lleva el nombre de *presión capilar*.

En el caso examinado —el de una gota en vapor— la presión capilar es igual a la diferencia de presiones entre el líquido y el vapor; para el caso inverso —el de una burbuja de vapor en líquido— esta presión es igual a la presión excesiva en la burbuja en comparación con la en el líquido. La presión capilar puede considerarse como aditivo que, en dependencia del signo de la curvatura, aumenta o disminuye la presión molecular interna $\mathcal{K}$ en comparación con la presión molecular en el caso de existir la superficie de separación plana $\mathcal{K}_0$, es decir, $\mathcal{K}(r) = \mathcal{K}_0 \pm |p_\sigma|$.

Para una gota de agua de 1 μm de radio la presión capilar p_σ constituye cerca de $2\sigma/r \approx 1{,}5 \cdot 10^5$ Pa (1,5 atm), o sea, $\sim 0{,}1\%$ en comparación con la presión molecular del agua que se evalúa como $\sigma/b \sim 2 \cdot 10^8$ Pa (2000 atm); para las gotitas cuyas dimensiones son de 100 Å el valor de p_σ llega ya a un 10%, aproximadamente, respecto a la magnitud $\mathcal{K}$.

En correspondencia con la ecuación de Laplace la acción del campo de fuerza de la superficie curvada sobre las fases en contacto es análoga a la acción de una película elástica con tensión σ dispuesta en la superficie de tensión. En este caso conviene tener presente que las propiedades de la capa superficial se diferencian, de principio, de las de la película elástica: la tensión superficial σ no depende de su área S, mientras que la tensión de la película elástica crece a medida de su deformación [1]).

Como ya se ha mencionado en la pág. 25, durante el examen de los límites curvados entre las fases las distintas superficies divisorias dejan de ser equivalentes. En el caso dado nos interesa no sólo la magnitud σ, sino también, como se ve a partir de la ecuación de Laplace,

[1]) Para las disoluciones, sin embargo, puede manifestarse la dependencia de la tensión superficial respecto al área de la superficie, relacionada con el efecto de Gibbs (véase el § 3 del capítulo IX).

el radio de curvatura de la superficie divisoria r, que depende de la elección de su situación. Precisamente la posición de la superficie divisoria equivalente a la capa superficial real tanto por la magnitud σ, como por la coordenada de su «aplicación» fue introducida por Gibbs como la «superficie de tensión». Para grandes radios de curvatura de la superficie y teniendo en cuenta el pequeño espesor de la superficie de ruptura, por regla general, se puede despreciar la diferencia en los radios de la superficie de tensión y de otras posibles superficies divisorias (por ejemplo, la superficie equimolecular introducida en el siguiente capítulo).

La ley de Laplace es la ley fundamental de la teoría de la capilaridad. En el caso general (para las superficies no esféricas) esta ley puede escribirse en la forma

$$p_\sigma = \sigma\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right), \qquad \text{(I—24a)}$$

donde r_1 y r_2 son los radios principales de curvatura de la superficie.

En el caso más simple de superficie esférica (burbuja o gota de líquido en estado de ingravidez) ambos radios principales de curvatura son iguales

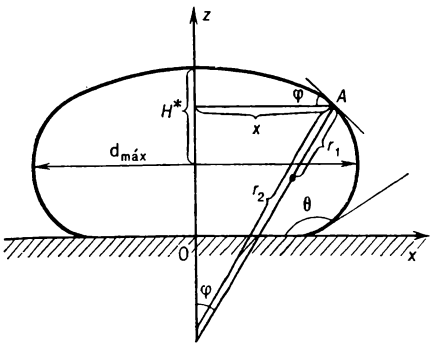


Fig. I—12. Forma de equilibrio de una gota (o burbuja) sobre un soporte sólido

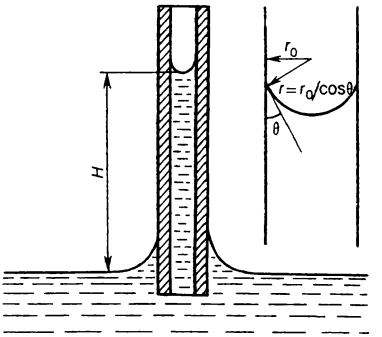


Fig. I—13. Ascenso del líquido en el tubo capilar que se moja

y constantes a lo largo de toda la superficie. Para las gotas y burbujas pequeñas la forma próxima a la esférica se mantiene también en el campo de gravedad; lo expuesto es válido al observar la condición de $p_\sigma = 2\sigma/r \geqslant r\,(\rho' - \rho'')\,g$, es decir, $r^2 \ll a^2 = 2\sigma/(\rho' - \rho'')\,g$, donde ρ' y ρ'' son las densidades de la fase líquida y del gas, respectivamente, y g, la aceleración de la gravedad. La magnitud a lleva el nombre de *constante capilar*.

Si la condición dada no se observa, la forma de la superficie se desvía de la esférica. En este caso la gota sigue siendo simétrica respecto al eje vertical, es decir, tiene la forma del cuerpo de revolución. La presión capilar en una gota de este tipo (en la burbuja) varía con la altura: al gradiente de alturas Δz corresponde la diferencia de presiones capilares Δp_σ igual a

$$\Delta p_\sigma = (\rho' - \rho'')\,g\Delta z.$$

Como se conoce a partir de la geometría analítica, los radios principales de curvatura de la superficie de revolución se encuentran en el mismo plano que el eje de revolución Oz (por ejemplo, en el plano xOz en la fig. I—12). Éstos están ligados con la forma de la sección de la superficie del cuerpo de revolución por el plano xOz mediante las relaciones

$$r_1 = \frac{[1+(dz/dx)^2]^{3/2}}{d^2z/dx^2},$$

$$r_2 = x\,\frac{[1+(dz/dx)^2]^{1/2}}{dz/dx}.$$

Al sustituir en la ecuación de Laplace los radios principales de curvatura por estas expresiones y teniendo en cuenta la dependencia de la presión capilar respecto a la coordenada vertical z, se obtiene la forma diferencial de la ecuación de Laplace. La integración de esta ecuación diferencial (las más de las veces, numérica) nos da una descripción matemática rigurosa de la superficie de la gota grande en equilibrio o de la burbuja, así como del menisco capilar en el campo de gravedad. La determinación de la forma de equilibrio de la superficie constituye la base de una serie de métodos de medición de la tensión superficial de los límites fácilmente movibles de separación de las fases: líquido — gas y líquido — líquido (véase el § 4).

Durante el contacto de un líquido con los cuerpos sólidos interviene como característica importante el ángulo que se forma entre las superficies del líquido y del sólido: es el llamado *ángulo interfacial de humectación* o ángulo de contacto (ángulo ϑ en la fig. I—12) cuya naturaleza se analizará en el capítulo III. Cabe señalar que el ángulo ϑ refleja el grado de afinidad o, como se dice con frecuencia, la «filia» de la superficie del sólido y del líquido: cuanto mejor es la humectación (menor el ángulo de contacto) tanto más afines son el sólido y el medio líquido. Para la buena humectación del sólido por el agua ($\vartheta < 90°$) se habla sobre la *hidrofilia* de la superficie, y si el ángulo de contacto (ángulo interfacial) es grande (mayor que 90°), se habla sobre su *hidrofobia*.

Retengámonos en algunos ejemplos característicos del surgimiento de la presión capilar durante el contacto del líquido con cuerpos sólidos de distinta forma.

Analicemos el comportamiento del líquido en un tubo capilar fino bajado al líquido; en este caso se puede considerar que el menisco tiene forma esférica (fig. I—13). Si el líquido moja las paredes del tubo capilar (el ángulo de contacto ϑ es agudo), su superficie será curvada con el radio de curvatura r negativo (menisco cóncavo). Como consecuencia, la presión del líquido bajo la superficie del menisco resulta disminuida en la magnitud $2\sigma/r$ en comparación con la presión bajo la superficie plana; el líquido se elevará por el tubo capilar hasta el momento en que la presión capilar se equilibre por la hidrostática de la columna del líquido ascendido, es decir,

$$p_\sigma = H(\rho' - \rho'')\, g, \qquad \text{(I—25)}$$

donde ρ' y ρ'' son las densidades del líquido y de su vapor saturado (o del aire); g, la aceleración de la gravedad, y H, la altura de elevación del líquido.

La curvatura de la superficie del líquido en el tubo capilar se determina por las condiciones de la humectación, o sea, por el valor del ángulo interfacial ϑ. El radio de curvatura del menisco r está ligado con el radio del tubo capilar fino por la relación $r = r_0/\cos\vartheta$. La altura del ascenso capilar se determina de forma aproximada por la fórmula de Yuren:

$$H = \frac{p_\sigma}{(\rho' - \rho'')\, g} = \frac{2\sigma_{\text{líq.gas}} \cos\vartheta}{r_0 (\rho' - \rho'')\, g}\,. \qquad \text{(I—26)}$$

Cuanto mejor el líquido humecta las paredes del tubo capilar, tanto más alto es el ascenso del líquido en éste para el valor dado de $\sigma_{\text{líq.gas}}$. Cuando la humectación falta ($\vartheta > 90°$), el líquido en el tubo capilar forma un menisco convexo; a ello corresponde el aumento de la presión en el líquido bajo la superficie del menisco, y en lugar del ascenso del nivel del líquido tiene lugar su descenso (en comparación con la superficie de separación plana).

El papel de los fenómenos capilares en la naturaleza y en la técnica es enorme. Los mismos condicionan la penetración del líquido por los canales finos en los suelos, en las plantas y en las rocas, la impregnación de los materia-

les porosos y de los tejidos, la modificación de las propiedades mecánico-estructurales de los suelos y de los terrenos durante su humectación, etc.

En la manifestación de la presión capilar se basa la porosimetría mercúrica, método que se utiliza ampliamente para la determinación del volumen de los poros y para la clasificación de los poros según sus dimensiones en diferentes materiales porosos: cerámica, carbones, adsorbentes, catalizadores. El mercurio moja pésimamente las superficies no metálicas, debido, a ello, al introducirse el mercurio en el poro se engendra una presión capilar «reactiva». Esta presión, con una exactitud suficiente, puede considerarse igual a $2\sigma/r$, donde r es el radio del poro (o el radio medio para los poros de configuración complicada). Al estudiar la dependencia del volumen del mercurio que penetra en la pesada dada de polvo respecto a la presión aplicada, es posible obtener la curva de distribución de los poros por sus tamaños. Para que el mercurio se introduzca en los cuerpos con poros muy finos, de decenas y unidades de nanómetros, la presión capilar del mercurio, que se debe superar por la presión aplicada, alcanza $10^8 \ldots 10^9$ Pa ($10^3 \ldots 10^4$ atm).

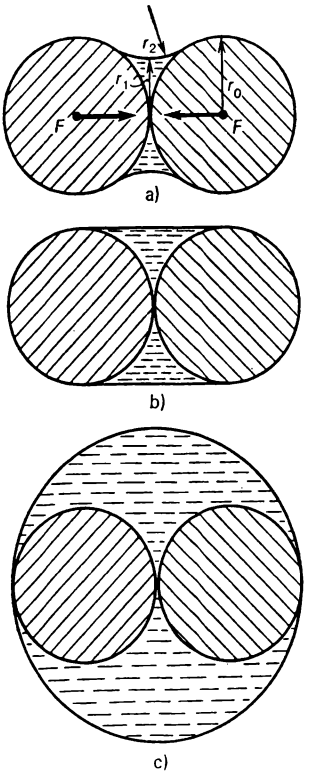


Fig. I—14. Esquema explicativo para el cálculo de la fuerza contrayente capilar F del menisco en función de su forma

De ejemplo interesante de manifestación de la presión capilar puede servir la aparición de una fuerza capilar contrayente entre las partículas cuando se tiene un menisco, o sea, de un «manguito» de líquido humectante en el lugar de su contacto (fig. I—14). El menisco entre partículas de radio r_0 acercadas hasta entrar en contacto representa una superficie de revolución caracterizada en cada punto por dos radios de curvatura (en la fig. I—14, *a* son de signo opuesto: $r_1 > 0$ y $r_2 < 0$), con la particularidad de que $1/r_1 + 1/r_2 = \text{const}$. Si $r_1 \ll r_0$, entonces las dos magnitudes r_1 y r_2 pueden considerarse aproximadamente constantes. Supongamos que tiene lugar una humectación completa. La fuerza capilar contrayente F que se debe superar para que las partículas comiencen a separarse unas de otras se compone, en este caso, de la fuerza F_1 engendrada por la presión capilar:

$$F_1 = -\pi r_1^2 \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right),$$

y de la fuerza F_2 determinada por la componente de la tensión superficial que actúa por el perímetro de la humectación:

$$F_2 = 2\pi r_1 \sigma,$$

es decir,

$$F = F_1 + F_2 = \pi r_1 \sigma \left(1 - \frac{r_1}{r_2}\right). \qquad (\text{I}-27)$$

El valor de esta fuerza F depende sustancialmente de la cantidad de líquido en el menisco. A medida que la cantidad de líquido disminuye (por ejemplo, durante el secado) la fuerza que contrae las partículas aumenta y llega a ser máxima para el menisco que «desaparece» [1]), es decir, cuando $r_1 \to 0$. En este caso, basándonos en las consideraciones geométricas tenemos $r_2 = -r_1^2/2r_0$ y $F = 2\pi r_0 \sigma$. Al aumentar la cantidad de líquido hasta la formación de un menisco cilíndrico ($r_2 \to \infty$, $r_1 \to r_0$; véase la fig. I—14, *b*) la fuerza capilar contrayente disminuye hasta $F = \pi r_0 \sigma$. Finalmente, durante la formación del «menisco» con los parámetros $r_1 = r_2 = 2r_0$ (véase la fig. I—14, *c*) la fuerza contrayente en cuestión desaparece, es decir, $F = 0$. Precisamente este factor condiciona los conocidos hechos de «delicuescencia» de la arena fuertemente mojada y de su más o menos buena conformación cuando la mojadura es débil. Las fuerzas capilares determinan en muchos aspectos la adherencia de las partículas y las propiedades mecánicas, relacionadas de modo directo con esta adherencia, de los terrenos (véase el capítulo XI), así como de diferentes pastas y polvos técnicos, alimenticios, medicinales y otros, tanto de productos y materiales acabados, como de los semiacabados.

3.2. Ley de Thomson (Kelvin)

Como se desprende de la ley de Laplace la presión en la fase líquida (gota) en el límite con el vapor cuando se curva la interfase, aumenta; esto implica el crecimiento del potencial químico μ' del líquido. Si, de forma aproximada, el líquido se considera incompresible, el incremento del potencial químico constituirá

$$\Delta\mu' = \frac{2\sigma}{r} V_m, \qquad (\text{I}-28)$$

donde V_m es el volumen molar de la fase líquida, y r, el radio de curvatura de la superficie de la gota o, más exactamente, el radio de la superficie de tensión. (En relación con el análisis de la termodinámica de los sistemas dispersos en el § 1 del capítulo IV, volvemos a determinar el potencial químico de la sustancia de una fase dispersa.)

Para que el líquido permanezca en equilibrio con el vapor que lo rodea el potencial químico del vapor μ'' debe aumentar en la misma magnitud $\Delta\mu'' = \Delta\mu'$, es decir, la presión del vapor $p\ (r)$ que está en equilibrio con la gota de líquido debe ser mayor que la del vapor p_0 sobre la superficie plana. Si el vapor se considera, aproximadamente, ideal, entonces, el incremento de su potencial químico constituirá

$$\Delta\mu'' = \text{RT} \ln \frac{p\ (r)}{p_0}. \qquad (\text{I}-29)$$

Al igualar las expresiones para $\Delta\mu'$ y $\Delta\mu''$ obtenemos la condición de equilibrio del líquido y del vapor cuando entre éstos existe una interfase curva

---

[1]) Sin embargo, hay que tener presente que las relaciones examinadas suponen la existencia de una fase continua y pueden perder su validez cuando el radio del menisco se aproxima a las dimensiones moleculares b; en general, la ecuación de Laplace se deduce suponiendo que $r > b$.

descrita por la ecuación de Thomson (Kelvin):

$$p(r) = p_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{r\mathrm{RT}}\right), \qquad (\mathrm{I}-30)$$

o bien, en forma aproximada,

$$p(r) \approx p_0\left(1 + \frac{2\sigma V_m}{r\mathrm{RT}}\right), \quad \text{o sea,} \quad \frac{p(r)-p_0}{p_0} \approx \frac{2\sigma}{r}\frac{V_m}{\mathrm{RT}}.$$

A partir de la ecuación de Thomson (Kelvin) se ve que la presión de equilibrio del vapor para las gotas de líquido es tanto más **alta** cuanto menor es el radio de las gotas.

La magnitud RT/V_m es próxima a la magnitud de la presión molecular $\mathscr{K}$; ésta es la razón de que la relación $2\sigma V_m/r\mathrm{RT}$ corresponde por el orden de magnitud a la relación entre las presiones capilar p_σ y molecular $\mathscr{K}$, o sea,

$$\frac{2\sigma V_m}{r\mathrm{RT}} \sim \pm\frac{p_\sigma}{\mathscr{K}}.$$

Como se ha mencionado en la pág. 37 para las gotas de agua de 1 micrón esta relación no supera 10^{-3}; de este modo, la ecuación de Kelvin, en forma aproximada, es aplicable, prácticamente, en todos los casos, a excepción de las gotas cuyas dimensiones se acercan a las moleculares.

Una relación análoga a la (I—30) puede obtenerse también para la solubilidad $c(r)$ de la sustancia de las gotas y de los cristales en función de su tamaño (ecuación de Gibbs — Freundlich — Ostwald):

$$c(r) = c_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{r\mathrm{RT}}\right), \qquad (\mathrm{I}-31)$$

donde c_0 es la solubilidad de la fase macroscópica.

En las burbujas la presión de vapor es correspondientemente **reducida** en comparación con la presión del vapor sobre una superficie plana.

El aumento del potencial químico de la sustancia en estado de dispersión está relacionado, desde el punto de vista formal, con la curvatura de la superficie de las partículas de la fase dispersa; ahora bien, en esencia, este aumento, de acuerdo con la expresión (I—23) que forma la base de la deducción de las leyes de Laplace y de Thomson (Kelvin), se debe al incremento de la parte de la superficie y, por consiguiente, también de la energía superficial, que corresponde a una unidad de volumen de la sustancia de la partícula al disminuir su volumen.

El incremento de la parte de los átomos superficiales con la disminución del volumen de la partícula se observa también para los cristales cuyas superficies están formadas por caras planas. Un examen análogo al realizado para las partículas esféricas demuestra que para los cristales pequeños la variación del potencial químico de la sustancia, a medida que aumenta el grado de dispersión, se describe por la expresión similar a la relación (I—28); en este caso el radio de la gota r debe sustituirse por la distancia entre la cara dada y el centro del cristal h_i, y la magnitud σ, por la energía superficial libre específica σ_i que corresponde a (i-ésima) cara:

$$\Delta\mu = \frac{2\sigma_i V_m}{h_i}.$$

Al equilibrio de las distintas caras del cristal le corresponde la condición $\Delta\mu = \text{const}$; de aquí deriva la relación de Curie—Wulf, de acuerdo con la cual la razón entre la energía superficial de la cara σ_i y la distancia que la separa del centro del cristal h_i es constante para todas las caras del cristal que se encuentra en estado de equilibrio:

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2} = \cdots = \frac{\sigma_i}{h_i} = \text{const}.$$

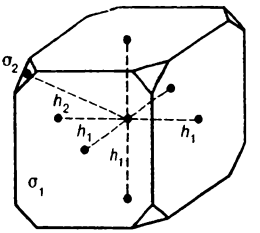
Esta relación se desprende también de la condición, formulada por Gibbs, del mínimo de energía superficial libre del cristal en equilibrio:

$$\delta\mathscr{F}_s = \delta\sum_i \sigma_i S_i = 0.$$

En correspondencia con la ecuación de Curie—Wulf y la condición de Gibbs las caras que portan la menor energía están situadas más cerca del centro del cristal y poseen la mayor área (fig. I—15); las caras más alejadas tienen mayor energía superficial y resultan menos desarrolladas.

La ley de Thomson (Kelvin) es la base del fenómeno tan difundido como la condensación capilar, así como de los procesos de formación de gérmenes de una nueva fase (capítulo IV) y de la destilación isotérmica de la sustancia (capítulo IX).

El fenómeno de condensación capilar consiste en que la condensación del vapor en los finos poros capilares de los adsorbentes sólidos tiene lugar a presiones menores que la presión de vapor sobre la superficie plana (a condición de que el condensado moje la superficie del adsorbente). De conformidad con la ley de Thomson (Kelvin), cuanto más finos son los poros del adsorbente, tanto menor es la presión para la cual tiene lugar la condensación. Este fenómeno se utiliza, en particular, durante la recuperación (retorno a la producción) de los disolventes volátiles en los procesos tecnológicos, como asimismo para el análisis de la geometría del espacio de poros de los sorbentes, etc. A. V. Kiseliov con sus colaboradores estudió detalladamente la relación entre las leyes de la condensación capilar y la estructura del espacio de poros [8].



$\sigma_1 < \sigma_2$

$$\frac{\sigma_1}{h_1} = \frac{\sigma_2}{h_2}$$

Fig. I—15. Forma de equilibrio del cristal

§ 4. Métodos de determinación de la energía superficial libre específica

La caraterística principal de las propiedades de la superficie de separación de las fases —la energía superficial libre específica y la magnitud de la tensión superficial σ, numéricamente igual a la primera— puede determinarse con relativa facilidad y con gran precisión para los límites de separación fácilmente movibles de las fases líquido — gas y líquido — líquido. Existe un gran número de métodos elaborados en detalle para la determinación de la tensión superficial los cuales se examinan pormenorizadamente en una serie de guías de trabajos prácticos [1]). En el presente libro, mientras tanto, nos detendremos tan sólo en los principios generales de los métodos básicos de medición de la tensión superficial de los líquidos; al final del párrafo se examinarán también sucintamente algunos métodos de evaluación experimental de la energía superficial de los sólidos.

Los métodos de medición de la tensión superficial de los líquidos se dividen en estáticos, semiestáticos y dinámicos.

Los métodos estáticos se basan en la investigación del estado estable de equilibrio al cual llega espontáneamente el sistema que estudiamos; lo dicho permite obtener los verdaderos valores de equilibrio de la tensión superficial, lo que es de especial importancia durante el estudio de las disoluciones las cuales necesitan un lapso, a veces prolongado, para que se establezca el estado

[1]) Véase por ejemplo: [9, 10]. El aspecto matemático del problema se expone con suficiente plenitud en [11].

de equilibrio de las capas superficiales (véase la pág. 75). Pertenecen también a los métodos estáticos el del ascenso capilar, el de la gota (burbuja) asentada y de la pendiente, el de la gota giratoria, el de equilibrado de una placa (de desprendimiento), etc.

El método del ascenso capilar, en su variante más simple, se basa en la fórmula de Juren (I—26). En este caso se aplican tubos capilares finos lo que asegura la esfericidad de la superficie del menisco, y la utilización de los tubos capilares que se humectan bien por el líquido ($\vartheta = 0°$) da la posibilidad de evitar las dificultades relacionadas con la determinación del ángulo interfacial.

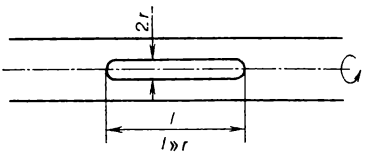


Fig. I—16. Forma de equilibrio de la gota giratoria

En las mediciones más exactas es necesario tomar en consideración la corrección para el volumen del líquido sobre el nivel inferior del menisco; cuando la forma del menisco es esférica, esta corrección es igual a la diferencia entre el volumen del cilindro cuya altura equivale al radio de la base y el de la semiesfera del mismo radio, es decir, $r\pi r^2 = \frac{2}{3}\pi r^3 = \frac{1}{3}\pi r^3$. En las mediciones sumamente exactas se tiene en cuenta la desviación de la forma del menisco respecto a la esférica (especialmente, cuando se utilizan tubos capilares anchos). Con este fin se valen de los resultados de la integración numérica de la ecuación diferencial de Laplace (véase la pág. 39) que se insertan en las tablas. El método del ascenso capilar puede dar la tensión superficial con la exactitud de determinación hasta décimas y centésimas fracciones de mN/m.

En contraposición al método del ascenso capilar el grupo de métodos basados en el estudio de la forma de las gotas y burbujas en el campo de gravedad incluye, de principio, la consideración de la desviación de su forma respecto a la esférica, o sea, exige la integración de la ecuación de Laplace. Al medir la tensión superficial empleando estos métodos, se encuentran, de ordinario, ciertos parámetros geométricos característicos que indican el grado de desviación de la superficie respecto a la esférica (por ejemplo, para la gota representada en la fig. I—12, se trata de su anchura máxima $d_{máx}$ y de la distancia H^* desde el vértice hasta la sección máxima $d_{máx}$). Al comparar los resultados de las mediciones con los valores tabulados de estos parámetros obtenidos por medio de la integración numérica de la ecuación de Laplace, se halla el valor de la tensión superficial σ. Este grupo de métodos es especialmente valioso para determinar la tensión superficial de los líquidos a alta temperatura; con este fin, las gotas se fotografian por medio de los sistemas ópticos de distancia focal larga o en rayos X.

Una variante interesante del método de la gota asentada es el de la «**gota giratoria**» elaborado en los últimos años que permite medir los valores muy bajos de tensión interfacial en la divisioria de dos líquidos. En este método el tubito lleno de líquido se hace girar alrededor de su eje (fig. I—16). En el tubo se introduce una gota de otro líquido de menor densidad. A costa de la acción de las fuerzas centrífugas este líquido menos denso tiende a disponerse más cerca del eje de rotación y, sin tocar las paredes, se alarga en una columna fina. Al medir las dimensiones de la columna y la velocidad de rotación ω es posible

determinar —si es conocida la diferencia de las densidades de los líquidos ($\rho_1 - \rho_2$) — la tensión superficial σ de la interfase; en la primera aproximación (aproximando la columna al cilindro de radio r) tenemos

$$\sigma = \frac{\omega^2 (\rho_1 - \rho_2) r^3}{4} . \qquad (I-32)$$

Un poco aparte entre otros métodos estáticos de determinación de la tensión superficial se encuentra **el método** muy cómodo y preciso **de equilibrado de una placa**, o de desprendimiento **(método de Wilhelmy)**. En este método, una

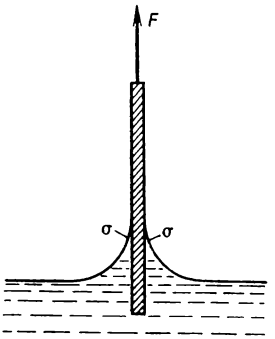


Fig. I—17. Condiciones de equilibrio durante la medición de la tensión superficial por el método de Wilhelmy

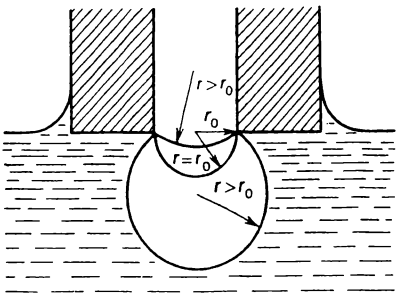


Fig. I—18. Variación del radio de curvatura de la superficie de la burbuja al medir la tensión superficial por el método de presión máxima

placa fina de anchura d, fijada en el astil de la balanza, que, por regla general, se moja bien con el líquido investigado, se sumerge en el líquido. En la superficie de la placa, por ambos lados de ésta, se forman meniscos (fig. I—17). La forma de su superficie y la altura máxima de ascenso del líquido se determinan por la ecuación de Laplace; ahora bien, el peso total del líquido elevado que corresponde a una unidad del perímetro de la placa no depende de la forma del menisco, y en el caso del ángulo interfacial nulo es igual a la tensión superficial σ. Por esta causa, la fuerza F que es necesario aplicar para equilibrar la placa es igual al producto de la tensión superficial del líquido por el ancho duplicado de la placa; en correspondencia, la tensión superficial se halla a partir de la condición $\sigma = F/2d$ (para un espesor lo suficientemente pequeño de la placa). Este método, de principio, no requiere considerar cualesquiera correcciones para la forma del menisco.

Los métodos semiestáticos de determinación de la tensión superficial, al igual que los estáticos, se basan en que el sistema alcance cierto estado de equilibrio, pero para los métodos semiestáticos este equilibrio es inestable. Aquí, la determinación de la tensión superficial descansa en el estudio de las condiciones en las cuales el sistema pierde su equilibrio.

Por cuanto el acercamiento al límite de estabilidad del sistema puede efectuarse de modo muy lento, los métodos semiestáticos dan la posibilidad de obtener los valores de la tensión superficial sumamente próximos a los de equilibrio. Sin embargo, durante la investigación de cada sistema nuevo es necesario seleccionar la velocidad óptima de aproximación al estado de equilibrio, con tal de que las mediciones no sean demasiado prolongadas y, al mismo tiempo, puedan asegurar la obtención de resultados cercanos a los verdaderamente de equilibrio. Entre los métodos semiestáticos los más empleados son el de la

presión máxima necesaria para la formación en el líquido de un burbuja (o de una gota de otro líquido), el de desprendimiento del anillo desde la superficie del líquido y el del peso y del cálculo de las gotas (estalagmometría).

En **el método de la presión máxima**, por efecto de la presión excesiva Δp aplicada desde afuera, a través del tubo capilar graduado (fig. I—18) al volumen del líquido se mete a presión una burbuja de gas (o una gota de otro líquido). A medida que la burbuja se acrecienta el radio de curvatura de su superficie r disminuye, y cuando la superficie de la burbuja adquiere la forma de semiesfera este radio llega a su valor mínimo igual al radio del tubo capilar r_0. Para el ulterior aumento del volumen de la burbuja el radio de curvatura de su superficie incrementa ($r > r_0$). Por consiguiente, la presión capilar $p_\sigma = 2\sigma/r$ para $r = r_0$ alcanza su valor máximo igual a $2\sigma/r_0$. En correspondencia, para $\Delta p < 2\sigma/r_0$ el sistema es mecánicamente estable; para $\Delta p > 2\sigma/r_0$ la presión capilar no puede compensar la presión aplicada Δp: la burbuja pierde su estabilidad e, hinchándose rápidamente, se desprende de la superficie. En este caso, de ordinario, tiene lugar una caída notable de la diferencia de presión en el tubo capilar y en el líquido exterior Δp, circunstancia que permite registrar con precisión el valor máximo del gradiente de presión que corresponde a la condición $\Delta p_{\text{máx}} = 2\sigma/r_0$. Este valor se utiliza para la determinación de la magnitud σ:

$$\sigma = \frac{1}{2}\Delta p_{\text{máx}} r_0. \qquad \text{(I—33)}$$

Si el diámetro del tubo capilar no es muy pequeño, entonces, para mayor exactitud de las mediciones es necesario introducir correcciones para la no esfericidad de la superficie de la burbuja. Al igual que en una serie de otros métodos aquí se recurre con frecuencia a las mediciones relativas, comparando los resultados con los datos para otro líquido para el cual el valor de σ se conoce con alta exactitud.

En **el método de desprendimiento del anillo** (método de Du Noüy) se mide el esfuerzo F necesario para desprender de la superficie del líquido un anillo fino de radio r_{an}, humectado bien por el líquido ($\vartheta = 0°$). En la primera aproximación se puede considerar que la relación entre la tensión superficial σ y la fuerza de desprendimiento F se determina por una expresión análoga a aquella que se utiliza en el método de Wilhelmy, con la particularidad de que en vez del ancho de la placa aquí figura la longitud del perímetro del anillo $2\pi r_{\text{an}}$, es decir, $F = 4\pi r_{\text{an}}\sigma$. Sin embargo, en la realidad, la curvatura de la superficie del líquido en los lugares de su contacto con el anillo conduce a que los vectores de tensión superficial se desvíen respecto a la vertical (fig. I—19). Además, es preciso tener en cuenta el papel de la presión capilar que actúa en la superficie del anillo y crea una fuerza complementaria que se opone al desprendimiento del anillo (a semejanza de la fuerza capilar contrayente de los meniscos). A raíz de ello, para los cálculos más exactos de σ se utiliza la expresión

$$\sigma = \frac{F}{4\pi r_{\text{an}}} k. \qquad \text{(I—34)}$$

Aquí k es el coeficiente de corrección que depende de la geometría del anillo y que se puede hallar valiéndose de tablas especiales calculadas a base de integración numérica de la ecuación de Laplace. El método de Du Noüy es sencillo en cuanto a los aparatos necesarios, ofrece suficiente precisión y se utiliza con frecuencia para la determinación de la tensión superficial de los líquidos; con mucha menor frecuencia se emplea para determinar la tensión interfacial en el límite líquido — líquido, por cuanto en este caso es difícil realizar la condición $\vartheta = 0°$.

Una amplia aplicación, especialmente para la determinación de la tensión interfacial líquido — líquido la ha encontrado el **método estalagmométrico** Éste se basa en la determinación del peso de la gota que bajo la acción de la gravedad se desprende de la superficie plana de la sección frontal del tubo capilar (fig. I—20). Con este fin, valiéndose, habitualmente, de una jeringa micrométrica (y en aparatos más anticuados, bajo la acción del propio peso del líquido) se expulsa un número determinado de gotas del líquido problema y, conociendo su peso total, se calcula el peso medio de una gota. La teoría del método estalagmométrico que relaciona el peso de la gota que se desprende con la tensión superficial es bastante complicada, pero resulta bien elaborada desde el punto

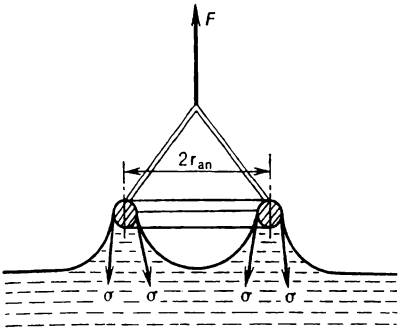


Fig. I—19. Medición de la tensión superficial por el método de desprendimiento del anillo

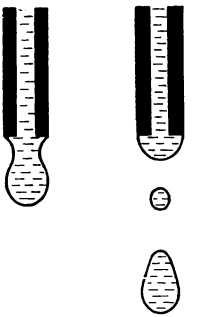


Fig. I—20. Desprendimiento de la gota desde la sección frontal del tubo capilar

de vista matemático, y los datos necesarios para el cálculo de la tensión superficial son tabulados. En la más general aproximación se puede considerar que para el momento de desprendimiento de la gota su peso P se equilibra por las fuerzas de la tensión superficial iguales al producto de la tensión superficial por la longitud de la circunferencia del tubo capilar: $P = 2\pi r_0 \sigma$. Las condiciones reales del desprendimiento de la gota son más complicadas: el puente entre la gota y la parte del líquido que queda en el extremo del tubo capilar es más estrecho que el diámetro de dicho tubo capilar; también se debe tener presente que, durante el desprendimiento, además de la gota grande, se forman una o varias gotas pequeñas más que deben su aparición a la ruptura del puente inestable entre la gota y el líquido en la cara frontal del tubo capilar. Al igual que en el método de desprendimiento del anillo, en la expresión precisada para la masa de la gota se introduce el coeficiente de corrección k cuyos valores están calculados y se insertan en las tablas:

$$P = 2\pi r_0 \sigma / k. \qquad (I—35)$$

El método de estalagmometría, especialmente con la aplicación de dispositivos optoelectrónicos para registrar el número de gotas, es cómodo y lo suficientemente exacto, circunstancia que condicionó, precisamente, su amplia utilización en la práctica de laboratorio.

Un empleo más especial lo tienen los *métodos dinámicos* de determinación de la tensión superficial: éstos se aplican principalmente para estudiar los estados sustancialmente no equilibrados de las capas superficiales de los líquidos y la velocidad de establecimiento de la estructura de equilibrio de su superficie. En particular, lo expuesto se refiere al **método de los chorros oscilantes**

que permite estudiar las propiedades de la superficie del líquido al cabo de intervalos de tiempo muy pequeños después de su formación. La esencia del método consiste en lo siguiente.

Por medio de un orificio elíptico se crea un chorro en forma de cilindro elíptico; por acción de las fuerzas de tensión superficial que tienden a dar al chorro la forma cilíndrica de sección circular, así como de las fuerzas de inercia se establecen las oscilaciones transversales del chorro: los ejes mayor y menor de la elipse cambian alternativamente de lugar. La teoría desarrollada por Rayleigh y, después, por Bohr y Sutherland, da la posibilidad de relacionar la longitud de onda en la superficie del chorro que se determina experimentalmente por métodos ópticos con la tensión superficial del líquido. La comparación de los valores obtenidos de la tensión superficial con los resultados de su determinación por los métodos estáticos o semiestáticos permite sacar la conclusión acerca de la velocidad de establecimiento de la estructura de equilibrio de las capas superficiales, de la cinética de adsorción, etc.

La medición de la energía superficial de los sólidos es un problema importante aunque difícil de solucionar [12]. Las dificultades están relacionadas con el hecho de que para los sólidos, por regla general, no se logra realizar el aumento —termodinámicamente reversible— de la superficie de separación de las

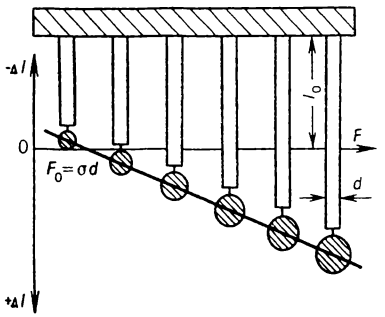


Fig. I—21. Esquema de determinación de la tensión superficial por el método de fluencia nula

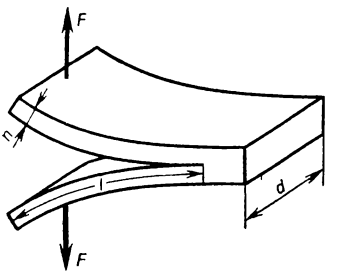


Fig. I—22. Esquema de determinación de la tensión superficial por el método de exfoliación del monocristal

fases, en particular, debido a grandes e irreversibles consumos de energía para la deformación plástica. No obstante, para el momento presente están elaborados varios métodos que permiten medir la energía superficial de los sólidos (o,por lo menos, evaluarla).

Para los sólidos dúctiles, cerca del punto de fusión (principalmente, para los metales) se consigue realizar el **método de fluencia nula** elaborado por Tammann y Udin. De unas tiras de papel metálico de anchura d se suspenden cargas de distinto peso (fig. I—21). Las probetas se someten a una minuciosa termostatización a la temperatura algo inferior a la de fusión durante un intervalo de tiempo bastante prolongado. A continuación se mide la variación de la longitud de las probetas Δl. En dependencia del peso de la carga F tiene lugar ya sea el alargamiento de las probetas, o bien la reducción de su longitud bajo la acción de las fuerzas de tensión superficial; habitualmente, se observa la dependencia lineal del alargamiento respecto a la fuerza aplicada. Al punto de intersección de la recta Δl (F) con el eje de abscisas (la «fluencia nula») corres-

ponde la igualdad de la carga F a las fuerzas de tensión superficial por el perímetro del papel metálico. Un examen exacto que tiene en cuenta la variación de la forma de la probeta para la constancia de su volumen (compárese con la pág. 41) demuestra que en la condición del equilibrio debe introducirse el coeficiente 1/2, de modo que

$$F = \sigma d. \qquad \text{(I-36)}$$

Los valores de σ determinados por este método para los distintos sólidos se insertan en la tabla 3.

En el caso contrario de sólidos sumamente frágiles, en especial, de monocristales con clivaje bien manifiesto, por ejemplo, de mica, se logra realizar el **método de la exfoliación** por el plano de clivaje propuesto por Obreímov.

Tabla 3

Valores de la energía superficial σ de los sólidos determinados por diferentes métodos [13]

Sustancia	T, °C	mJ/m²	Método
Ag	909	1140	f. n.
Au	1040	1350	f. n.
Co	1350	1970	f. n.
Cu	900	1750	f. n.
Ni	1343	1820	f. n.
Zn	380	830	f. n.
Zn, plano (0001)	—195	410	f. c.
Naftaleno	20	60	f. c.
Mica	20	480	f. c.

Designación convencional de los métodos: f. n., fluencia nula; f. c., fractura del cristal.

En este método se mide, de ordinario, la fuerza F_c que es necesario aplicar para que la grieta formada de antemano en el sólido siga desarrollándose (fig.I—22). La relación de la fuerza F_c con la tensión superficial σ que se revela en este caso como trabajo de formación de una nueva superficie, con la longitud de la grieta l, así como con el espesor h, la anchura d y el módulo de Young E de la lámina que se exfolia se da por la ecuación

$$\sigma = \frac{6\,(F_c l)^2}{E d^2 h^3}\,. \qquad \text{(I—37)}$$

En la tabla 3 se insertan los valores de σ hallados por este método.

Para determinar la energía superficial de los sólidos se utiliza también la **dependencia entre la solubilidad y el tamaño de las partículas**, empleando la ecuación de Thomson (Kelvin). Sin embargo, la aplicación de este método se ve limitada sustancialmente por la circunstancia de que la elevada solubilidad de las partículas obtenidas durante su desmenuzamiento mecánico está relacionada también con la aparición en éstas de numerosos defectos: deformaciones elásticas y no elásticas de la red como resultado de la acción mecánica.

Bibliografía

1. Gibbs J. W. Collected Works. V. 1, Yale Univ Press, New Haven, 1948.
2. Современная теория капиллярности. К 100-летию теории капиллярности Гиббса. Под ред. А. И. Русанова, Ф. Ч. Гудрича, Л.: Химия, 1980. Teoría moderna de la capilaridad (en ruso).
3. Rowlinson J. S., Widom B. Molecular theory of capillarity Clarendon Press. Oxford 1982.
4. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. Rusánov A. J. Equilibrio de fases y fenómenos superficiales (en ruso).
5. Defay R., Prigogine I., Bellmane A. Surface Tension and adsorption. Longman, Greens and Co. London, 1966.
6. Handbook of Chemistry and Physics. Chem. Rubber Publ. Co. Cleveland, 1956.
7. Mahanty J., Ninham B. W. Dispertion Forces. Acad. Press. London, 1976.
8. Guerásimov Ya. I. Curso de química física, vol I, Moscú, Mir.
9. Айвазов Б. В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Высшая школа, 1973. Aivázov B. V. Prácticas de química de los fenómenos superficiales y adsorción (en ruso).
10. Практикум по коллоидной химии. Под ред. И. С. Лаврова, М.: Высшая школа, 1983. Prácticas de química coloidal. Red. I.S. Lavrov (en ruso).
11. Adamson A. W. Physical Chemistry of Surfaces. Wiley New-York, 1976.
12. Гохштейн А. Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. М.: Наука. 1976. Gojshtein A.Ya. Tensión superficial de los cuerpos sólidos y adsorción (en ruso),
13. Гегузин Я. Е., Овчаренко Н. Н. УФН, 1962, т. 76, с. 283—311. Geguzin Ya.E., Ovcharenko N.N. Exitos de ciencia física (en ruso).

Capítulo II

FENOMENOS DE ADSORCION; ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LAS CAPAS DE ADSORCION

La existencia de un campo de fuerza nítidamente manifiesto de la interfase puede provocar el cambio de la composición de la capa adjunta a la superficial: las distintas sustancias, en dependencia de su naturaleza, pueden concentrarse cerca de la superficie o, por el contrario, internarse en el volumen de las fases. Este fenómeno llamado *adsorción* implica la variación de las propiedades de la interfase, en particular, la tensión superficial. En los sistemas dispersos con el medio de dispersión líquido las capas de adsorción en la superficie de las partículas de la fase dispersa pueden cambiar sustancialmente las condiciones de su interacción y, con ello, las propiedades del sistema en su conjunto, incluyendo la estabilidad. Por esta razón, el estudio de las leyes generales de la formación, de la estructura y de las propiedades de las capas de adsorción en diferentes superficies interfaciales constituye la base del análisis de la función que desempeñan en el control de la estabilidad y de una serie de otras propiedades de los sistemas dispersos.

La termodinámica ofrece una descripción íntegra de los fenómenos de adsorción para las interfases muy diversas por su naturaleza. Por el contrario, los métodos de estudio, así como algunas leyes generales cuantitativas de los fenómenos de adsorción revelan una considerable especificidad en lo que se refiere a la naturaleza y el estado de fase de las fases en contacto y a la estructura de las moléculas que se adsorben. En el capítulo dado, después de un examen sucinto de la termodinámica de los fenómenos de adsorción se analizan pormenorizadamente las condiciones de surgimiento y la estructura de las capas de adsorción en el límite de separación líquido—gas; la descripción de las leyes generales de la adsorción en la divisoria entre las fases condensadas se dará en el capítulo III. Un lugar especial lo ocupan los fenómenos de adsorción en la divisoria sólido—gas (o vapor). Por una parte, estos fenómenos se han investigado con mayor detalle en cuanto al carácter de las interacciones moleculares en las capas de adsorción; por otra parte, las capas de adsorción en la superficie sólido—gas son incapaces de cambiar radicalmente la interacción de las partículas y, por lo tanto, de ejercer una influencia sustancial en la estabilidad del sistema disperso con el medio de dispersión gaseoso. De acuerdo con los planes de estudio en la Universidad Estatal de Moscú el apartado dedicado a la adsorción a partir de la fase gaseosa se expone detalladamente en el curso de física química; en el presente libro de texto no nos detenemos en este grupo de problemas, abordándolos tan sólo en los casos necesarios, principalmente, para hacer parangón con la adsorción a partir de la fase líquida[1]).

---

[1]) Este problema se expone con necesaria plenitud en [1, 2].

§ 1. Fundamentos de la termodinámica de adsorción. Ecuación de Gibbs

En un sistema bifásico que consta de dos o más componentes la composición de la superficie de ruptura (véase el § 1 del capítulo I) entre fases puede diferenciarse notablemente de la composición de las fases volumétricas en contacto; en este caso, en la superficie de ruptura deben concentrarse preferentemente los componentes cuya presencia disminuye la energía libre del sistema. Este fenómeno de concentración espontánea de las sustancias en la superficie de ruptura recibió el nombre de *adsorción*. De conformidad con Gibbs, de medida cuantitativa de adsorción del i-ésimo componente sirve la magnitud Γ_i también llamada *adsorción*, o *adsorción específica* y definida como exceso de masa (habitualmente, en moles) del componente considerado que corresponde a una unidad de área de la superficie de separación de las fases:

$$\Gamma_i = \frac{N_i - N_i' - N_i''}{S}, \qquad (\text{II}-1)$$

donde N_i es el número total de moles del i-ésimo componente en el sistema; N_i' y N_i'', los números de moles del mismo componente en cada una de las dos

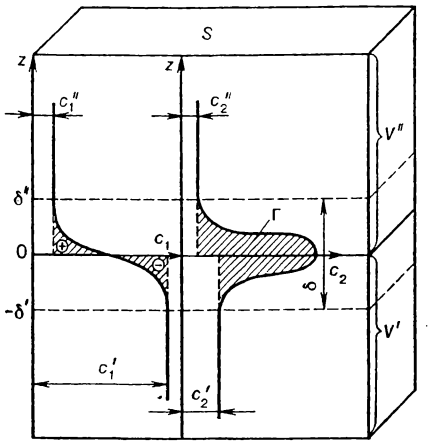


Fig. II—1. Variación de las concentraciones de los componentes en la superficie de ruptura

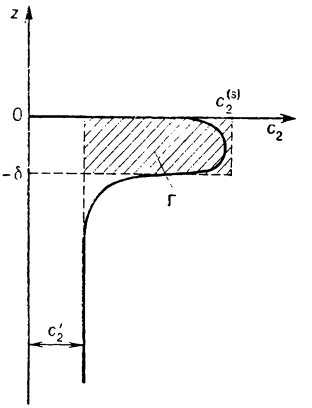


Fig. II—2. Esquema explicativo para la determinación de la adsorción Γ y de la concentración superficial $c^{(s)}$

fases en contacto, suponiendo que sus concentraciones en las fases quedan constantes hasta la superficie de separación geométrica de área S.

Examinamos la variación de las concentraciones de los componentes en el sistema bifásico bicomponente líquido—vapor a medida que se cruza la superficie de ruptura; supongamos, para concretar, que se trata de la disolución de cierto alcohol, por ejemplo, alcohol hexílico (segundo componente) en agua (primer componente), que se encuentra en equilibrio con el vapor de agua y de alcohol. En la fig. II—1 se da una representación esquemática de la variación de la concentración del agua $c_1(z)$ y del alcohol $c_2(z)$ al pasar a través de la superficie de ruptura. Fuera de la superficie de ruptura las concentraciones de los componentes son prácticamente constantes e iguales para el agua y el alcohol, respectivamente, a c_1' y c_2' en fase líquida, y a c_1'' y c_2'' en vapor, con la particularidad de que debido a la pequeña densidad de los vapores $c_1' \gg c_1''$ y $c_2' \gg c_2''$.

Dentro de los límites de la superficie de ruptura la concentración del agua está representada por una curva que cae monótonamente desde el valor c_1' para la fase líquida hasta el c_1'' que corresponde a la densidad del vapor de agua sobre la disolución. De otro modo se comporta el segundo componente, el alcohol hexílico: en los márgenes de la superficie de ruptura su concentración aumenta bruscamente en comparación tanto con la concentración c_2' en la disolución, como —y tanto más— con la concentración c_2'' en el vapor.

Analicemos la relación entre la magnitud de la adsorción del segundo componente y el carácter de su distribución en la superficie de ruptura. Con este fin, al igual que hemos procedido en el capítulo I, separemos perpendicularmente a la superficie un prisma de sección S (véase la fig. II—1) y cotejemos la cantidad de sustancia en este prisma en el sistema de comparación real e idealizado en que, en el plano $z = 0$, tiene lugar una variación a salto de la concentración desde el valor c_2' hasta c_2''.

La magnitud de la adsorción del segundo componente (alcohol) Γ_2 se determina por la relación

$$\Gamma_2 = \int_{-\delta'}^{0} [c_2(z) - c_2'] \, dz + \int_{0}^{+\delta''} [c_2(z) - c_2''] \, dz, \qquad (\text{II}-2)$$

donde $-\delta'$ y $+\delta''$ son las coordenadas que limitan la **superficie de ruptura** de espesor $\delta = \delta' + \delta''$. En la fig. II—1 a la magnitud Γ_2 le corresponde el área de la «lengüeta» sombreada comprendida entre las rectas $c_2 = c_2'$, $c_2 = c_2''$, $z = 0$ y la curva $c_2(z)$.

De modo análogo, puede determinarse también la magnitud de la adsorción del primer componente, del agua; sin embargo, para el agua su concentración $c_1'(z)$ en la porción de la superficie de ruptura adjunta a la fase líquida (siendo $-\delta' < z < 0$) resulta menor que la concentración en el volumen c_1', y la integral correspondiente lleva el signo negativo (este hecho se destaca en la fig. II—1 por el signo «—» en el área sombreada). En este caso, la magnitud de la adsorción puede representarse patentemente en forma de diferencia de las áreas que corresponden al sumando, positivo por su signo, en la zona de la superficie de ruptura adjunta al vapor:

$$\int_{0}^{\delta''} [c_1(z) - c_1''] \, dz > 0,$$

y al sumando negativo en la zona adjunta al líquido:

$$\int_{-\delta'}^{0} [c_1(z) - c_1'] \, dz < 0.$$

En dependencia de la elección de la posición de la superficie divisoria la adsorción del primer componente resulta positiva, negativa (corresponde a lo dicho la «escasez» del componente en la superficie de ruptura) o igual a cero. La magnitud de la adsorción (a diferencia de la de la energía superficial σ, véase el texto en gallarda en la pág. 24) depende, de este modo, de la posición de la superficie divisoria. La superficie divisoria que corresponde a la condición $\Gamma_1 = 0$ recibió el nombre de *superficie equimolecular* con respecto al primer componente (disolvente).

Examinemos más detalladamente la adsorción del segundo componente a condición de que éste dé un considerable aumento de la concentración en la capa superficial y, además, sea prácticamente no volátil, es decir, $c_2'' \approx 0$. En

este caso, para simplificar, se puede elegir la posición de la superficie divisoria de tal modo que la segunda integral en la expresión (II—2) sea despreciablemente pequeña (fig. II—2); la superficie física de ruptura en este caso se encuentra totalmente por debajo de la superficie divisoria geométrica[1]). Entonces

$$\Gamma_2 = \int_{-\delta'}^{0} [c_2(z) - c_2'] \, dz. \qquad \text{(II—2a)}$$

De acuerdo con el teorema sobre la media integral se puede escribir

$$\Gamma_2 = (c_2^{(s)} - c_2') \, \delta, \qquad \text{(II—3)}$$

donde $c_2^{(s)}$ es la concentración media del segundo componente en la capa superficial, y $\delta \approx \delta'$, su espesor eficaz. Gráficamente, a ello corresponde la sustitución de la «lengüeta» limitada por la curva $c_2(z)$ y la recta c_2' por un rectángulo idéntico por su área con los lados $(c_2^{(s)} - c_2')$ y δ (véase la fig. II—2). El espesor eficaz de la capa de adsorción se diferencia (por regla general, en el sentido de valores menores) del espesor de la capa superficial (superficie física de ruptura) que se determina por la variación de otros parámetros, digamos, de la densidad de la energía libre (véase el § 1 del capítulo I).

De este modo, la magnitud de la adsorción Γ_2 puede considerarse como exceso de sustancia en la capa superficial correspondiente a una unidad del área de la superficie de separación de las fases en comparación con la cantidad de esta sustancia en la capa, de igual espesor, de la fase volumétrica. Con una capacidad —expresamente manifiesta— de la sustancia para la adsorción y su pequeña concentración volumétrica tenemos $c_2^{(s)} \gg c_2'$ y, por consiguiente,

$$\Gamma_2 \approx c_2^{(s)} \delta, \qquad \text{(II—3a)}$$

o sea, la adsorción es igual, aproximadamente, a la cantidad de sustancia en la capa de adsorción por unidad de superficie. Se sobreentiende que este enunciado es válido también en el caso de que el segundo componente, aparte de ser no volátil, prácticamente es insoluble en la fase líquida, es decir, cuando tanto $c_2'' \approx 0$, como $c_2' \approx 0$; en estas condiciones el segundo componente, en su totalidad, está concentrado en la capa superficial (véase el § 2).

La relación (II—3a) permite evaluar los posibles valores de adsorción en el caso examinado de la disolución acuosa de alcohol hexílico. Si se supone que el espesor de la capa de adsorción densamente empaquetada es próximo a la longitud de la molécula de alcohol hexílico (cerca de 0,7 nm) y la concentración $c_2^{(s)}$ se acerca a su concentración en estado líquido (8 kmol/m^3, aproximadamente), entonces Γ constituye $\sim 0{,}6 \cdot 10^{-5}$ mol/m^2; en el § 2 se demostrará que, efectivamente, pueden formarse tales capas de adsorción densamente empaquetadas de espesor monomolecular. El paso desde la adsorción (exceso) hacia la concentración de la sustancia en la capa superficial, lo que reflejan las fórmulas (II—3) y (II—3a), ofrece una determinada posibilidad de analizar de un modo más patente las propiedades de las capas monomoleculares comparándolas con las propiedades de las fases macroscópicas ordinarias. La descripción de las capas superficiales como una fase especial con la aplicación a ésta de los métodos de la ordinaria termodinámica de volumen constituye la base del método de termodinámica de las capas de espesor finito desarrollado en los trabajos de Van der Waals, Guggenheim y Rusánov [3].

---

[1]) Hablando en general, semejante posición de la superficie divisoria se diferencia de la posición de la superficie equimolecular (por el disolvente); sin embargo, este hecho no introduce, en nuestro caso, una inexactitud sustancial.

La diferencia de las composiciones del volumen de las fases y de las capas superficiales en los sistemas multicomponentes conduce a que durante la deformación de la superficie tiene lugar la redistribución de los componentes entre el volumen y las capas superficiales de las fases. Esta es la razón de que el aumento de la interfase está relacionado no sólo con la realización del trabajo «mecánico» σ, sino también con la realización del trabajo «químico» debido al intercambio de sustancia entre el volumen y la superficie. A semejanza de como estos factores tienen lugar en un sistema multicomponente para la fase volumétrica, las dos componentes mencionadas del trabajo de formación de la superficie las toma en consideración la magnitud ψ (véase también el texto en gallarda en la pág. 23—24) que es igual a

$$\psi = \sigma + \sum_i \mu_i \Gamma_i. \qquad \text{(II—4)}$$

En el sistema bicomponente bifásico que analizamos y que, en correspondencia con la regla de las fases de Gibbs, a la temperatura y volumen constantes posee un solo grado de libertad, únicamente una variable en la ecuación (II—4) es independiente (lo que, en adelante, permite utilizar derivadas totales en lugar de parciales). El análisis ulterior es conveniente realizarlo para la superficie equimolecular respecto al disolvente $\Gamma_1 = 0$. Entonces, eliminando los índices ya innecesarios de $\mu_2 = \mu$ y de $\Gamma_2 = \Gamma$, obtenemos:

$$\psi = \sigma + \mu\Gamma. \qquad \text{(II—4a)}$$

Siguiendo a Rebínder, elijamos como variable independiente el potencial químico μ de la sustancia disuelta. La diferenciación de (II—4a) respecto a μ nos da:

$$\frac{d\psi}{d\mu} = \frac{d\sigma}{d\mu} + \mu \frac{d\Gamma}{d\mu} + \Gamma.$$

El primer miembro de esta expresión puede escribirse en la forma

$$\frac{d\psi}{d\mu} = \frac{d\psi}{d\Gamma} \frac{d\Gamma}{d\mu};$$

a su vez, la magnitud $d\psi/d\Gamma$ que refleja la variación de la energía superficial libre con el aumento de la adsorción de la sustancia disuelta, por definición, es igual a su potencial químico μ. Teniendo presente esta circunstancia, hallamos:

$$\mu \frac{d\Gamma}{d\mu} = \frac{d\sigma}{d\mu} + \Gamma + \mu \frac{d\Gamma}{d\mu}.$$

Por consiguiente,

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{d\mu}, \qquad \text{(II—5)}$$

o bien

$$d\sigma = -\Gamma d\mu. \qquad \text{(II—5a)}$$

Esta ecuación termodinámica fundamental que describe las leyes generales de adsorción en un sistema bicomponente fue obtenida por primera vez por Gibbs y lleva su nombre. La ecuación de Gibbs demuestra que el exceso de componente en la capa superficial determina la brusquedad de disminución de la tensión superficial con el crecimiento del potencial químico de la sustancia que se adsorbe.

La ecuación de Gibbs refleja las condiciones de equilibrio de las fases volumétricas y de la capa superficial a temperatura y el volumen de las fases constantes, es decir, refleja las condiciones del mínimo de energía libre del sistema; con especial claridad esto se ve cuando la ecuación de Gibbs se anota

en forma de variaciones:

$$\delta\psi = \delta\sigma + \Gamma\delta\mu = 0.$$

Por esta razón, se puede decir que al mínimo de energía libre del sistema por unidad de superficie (para el valor dado de la adsorción Γ) corresponde el equilibrio entre las fuerzas «mecánicas» $\delta\sigma$ y las fuerzas «químicas» $\Gamma\delta\mu$, es decir, entre la tendencia del sistema a disminuir la energía superficial a costa de la concentración de algunas sustancias en la superficie y el carácter no ventajoso de semejante concentración debido al incremento del potencial químico de las moléculas de estas sustancias.

El análisis llevado a cabo por Gibbs demostró que en los sistemas multicomponentes la ecuación fundamental de la adsorción toma la forma

$$d\sigma = -\sum_{i=2}^{n} \Gamma_i d\mu_i, \qquad \text{(II—5b)}$$

donde la suma se efectúa por todos los componentes, a excepción del primero, que se considera como disolvente.

Para el sistema que se encuentra en estado de equilibrio termodinámico el potencial químico de cualquier componente, incluyendo la sustancia adsorbida, es igual en todas las fases en contacto y en la capa superficial. Considerando la magnitud μ como potencial químico de la sustancia disuelta en el volumen de la disolución se puede escribir:

$$d\mu = RTd \ln (\alpha c),$$

donde α es el coeficiente de actividad, y c, la concentración de la disolución. Si la disolución es próxima a la ideal y el coeficiente de actividad puede tomarse igual a la unidad, entonces la ecuación de Gibbs para el sistema bicomponente se escribe en la forma

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{d\sigma}{dc}. \qquad \text{(II—6)}$$

Como se conoce, para las disoluciones moleculares el coeficiente de actividad es próximo a la unidad hasta las concentraciones de cerca de 0,1 mol/l, y para los electrólitos, desde 0,001 hasta 0,01 mol/l. A raíz de ello, la aplicación de la ecuación de Gibbs en su forma aproximada (II—6) es posible tan sólo para las concentraciones volumétricas lo suficientemente pequeñas; por el contrario, el valor de la concentración en la capa superficial $c_2^{(s)} = c^{(s)}$ no impone limitación alguna a la aplicabilidad de la ecuación (II—6).

Si con la ayuda de la relación (II—3) la adsorción Γ se expresa por medio de la concentración superficial $c^{(s)}$ y el espesor de la capa de adsorción δ, la ecuación de Gibbs puede escribirse también en la siguiente forma:

$$-\frac{d\sigma}{dc} = RT\,\delta\,\frac{c^{(s)} - c}{c}. \qquad \text{(II—7)}$$

Las investigaciones experimentales de la influencia que diferentes sustancias ejercen sobre la tensión superficial de las disoluciones demostraron que, en dependencia de la naturaleza de la sustancia disuelta y del disolvente, es posible tanto la caída, como el aumento de la tensión superficial en función de la concentración de las disoluciones. Sin embargo, esta influencia del soluto sobre la tensión superficial del disolvente σ_0 es sustancialmente distinta: unas sustancias, ya en concentraciones muy pequeñas, provocan una caída brusca de la tensión superficial, mientras que otras la aumentan y, además, en un grado muy insignificante (fig. II—3).

Las sustancias cuya introducción en el sistema conduce a la disminución de la tensión superficial ($d\sigma/dc < 0$) llevan el nombre de *sustancias tensoactivas*. De acuerdo con la ecuación de Gibbs, para tales sustancias la adsorción es positiva, es decir, su concentración en la capa superficial es mayor que la volumétrica. Así, por ejemplo, para el límite agua—aire y agua—hidrocarburo son tensoactivos los compuestos orgánicos en cuyas moléculas están presentes una parte hidrocarbonado (no polar) y un grupo polar (—OH, —COOH, $—NH_2$ y otros). Semejante estructura asimétrica (difílica) de las moléculas de sustancias tensoactivas lleva a que éstas resultan afines a ambas fases en contacto: el grupo polar bien hidratante condiciona la afinidad de las moléculas de sustancias tensoactivas respecto al agua, mientras que la cadena carbonada lo hace respecto a la fase no polar. En el límite con el aire las sustancias tensoactivas tienen la tensión superficial (cerca de 25 mJ/m^2) mucho menor que el agua (72,75 mJ/m^2).

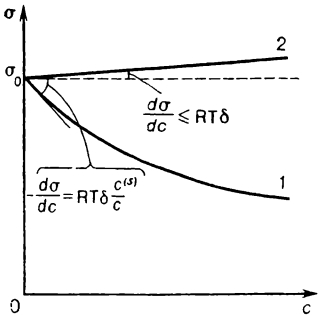


Fig. II—3. Isotermas de tensión superficial para las sustancias tensoactivas (*1*) y tensoinactivas (*2*)

Como medida de *actividad superficial*, Rebínder [4] propuso utilizar la magnitud G igual a

$$G = \lim_{c \to 0} \left(-\frac{d\sigma}{dc} \right) \qquad (II—8)$$

y con la dimensión de $mJ \cdot m^{-2}/kmol \cdot m^{-3}$ (lo que es equivalente a $erg \cdot cm^{-2}/mol \cdot l^{-1}$). Para las sustancias tensoactivas la relación c^s/c es, prácticamente, ilimitada y puede ser como se quiera grande; en correspondencia, también la actividad superficial que en este caso se define por la expresión

$$G = RT\,\delta\,\frac{c^{(s)}}{c}, \qquad (II—9)$$

puede ser como se quiera grande: la tensión superficial σ puede caer muy bruscamente con el crecimiento de la concentración c en la disolución lo que es, en particular, característico para las sustancias tensoactivas poco solubles.

Por el contrario, los electrólitos, durante su disolución en agua, sólo muy débilmente aumentan su tensión superficial (véase la fig. II—3, recta *2*). De conformidad con la ecuación de Gibbs, este hecho significa que la adsorción de los electrólitos es negativa: la capa superficial de la disolución se ve empobrecida de soluto en comparación con el volumen ($c^{(s)} < c$). Este empobrecimiento de la capa superficial durante la disolución del electrólito en agua es plenamente comprensible: los iones se someten a hidratación y para los mismos no es ventajoso acercarse a la superficie más que al espesor de la envoltura hidratada (la salida del ion directamente a la capa superficial es desventajosa desde el punto de vista termodinámico debido al consumo de energía para la deshidratación del mismo).

En el caso límite la capa adjunta a la superficial, en general, puede ser desprovista de iones; entonces, la relación $(c^{(s)} - c)/c$ que entra en la expresión (II—7) resultará igual a -1. En este caso límite el aumento de la tensión superficial en función de la concentración de la disolución viene determinado por la condición $d\sigma/dc = \sigma RT$, donde δ es el espesor de las capas hidratadas alrededor de los iones. Por cuanto el espesor del «abrigo» de hidratos alrededor de los iones es próximo al tamaño de las moléculas de agua y no supera fracciones de

nanómetro, el valor máximo de la tangente del ángulo de inclinación, tratándose de la dependencia de la tensión superficial respecto a la concentración de la disolución de electrólito en agua, constituye a la temperatura ambiente $8{,}3\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \cdot 300\ K \cdot 4 \cdot 10^{-10}\ m$, o sea, cerca de $10^{-6}\ J \cdot m/mol$. Esta magnitud es más conveniente representarla en forma de $1\ mJ \cdot m^{-2}/kmol \cdot m^{-3}$, o bien, $1\ erg \cdot cm^{-2}/mol \cdot l^{-1}$; a ello corresponde el aumento de la tensión superficial tan sólo en $1\ mJ/m^2$ para una disolución unimolar. Este aumento es muy pequeño en comparación con la tensión superficial propia del agua ($72{,}75\ mJ/m^2$ a la temperatura ambiente), en relación con lo cual las sustancias que elevan la tensión superficial del disolvente recibieron el nombre de sustancias tensoinactivas. También son posibles los casos en que la sustancia disuelta no implica un cambio susceptible de medirse de la tensión superficial del disolvente; puede servir de ejemplo la disolución acuosa de azúcar.

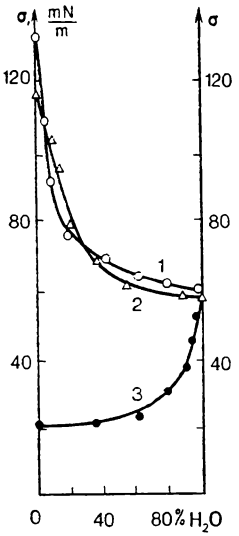


Fig. II—4. Isotermas de tensión superficial en el límite con el aire para los sistemas $AgTl(NO_3)_2 - H_2O$ (1); $AgNH_4(NO_3)_2 - H_2O$ (2) y $C_3H_7COOH - H_2O$ (3), cuando el contenido de agua varía desde 0 hasta 100%

Como subraya P. Rebínder en su trabajo «Agua como sustancia tensoactiva» [4], el empobrecimiento de la capa superficial de la disolución en moléculas de soluto viene acompañado de su enriquecimiento en moléculas de disolvente, o sea, la adsorción negativa del soluto es equivalente a la adsorción positiva del disolvente[1]); en este caso el disolvente puede considerarse como sustancia tensoactiva. Rebínder consiguió medir la tensión superficial en todo el intervalo de las concentraciones desde agua pura hasta sal fundida pura. En la fig. II—4 se representan los resultados de los experimentos llevados a cabo en los sistemas $AgTl(NO_3)_2 - H_2O$ a 90 °C (curva *1*) y $AgNH_4(NO_3)_2 - H_2O$ a 100 °C (curva *2*); para comparar se inserta también la isoterma de la tensión superficial de la disolución acuosa de ácido butírico a 90 °C (curva *3*). Un incremento lineal de la tensión superficial tiene lugar en la zona de concentraciones tan sólo, aproximadamente, hasta un 30% de sal (la sal actúa como una sustancia tensoinactiva). En la parte izquierda de las isotermas, para pequeñas concentraciones de agua en la sal líquida, la dependencia entre la tensión superficial y la concentración es otra: el agua, al igual que una sustancia tensoactiva «ordinaria» disminuye de forma brusca la tensión superficial de la sal, al introducirla en cantidades pequeñas.

Este ejemplo demuestra palmariamente el carácter relativo del concepto de actividad superficial de las sustancias: la actividad o la inactividad de la sustancia no es una propiedad absoluta suya, sino que depende de la naturaleza de la superficie de separación de las fases. Así, por ejemplo, el agua que es tensoactiva con respecto a las sales que tienen su propia tensión superficial más

[1]) Lo dicho corresponde a la transición desde la superficie divisoria equimolecular respecto al disolvente hacia la superficie equimolecular respecto a la sustancia disuelta.

alta, es tensoinactiva en la superficie de separación alcohol—aire. Los alcoholes y otras sustancias con moléculas difílicas, fuertemente tensoactivos con respecto al agua, resultan inactivos en el límite de un hidrocarburo no polar con el aire. Las sales pueden manifestar una alta actividad superficial respecto a otras sales con el punto de fusión más alto, óxidos y metales líquidos; algunos óxidos y metales fácilmente fusibles son capaces de rebajar la tensión superficial de los metales con el punto de fusión alto y de sustancias con enlaces covalentes entre los átomos.

Habitualmente, es tensoactiva una sustancia con tensión superficial propia más baja. En este caso, si el componente A es tensoactivo con respecto a B, B es inactivo en relación con A, es decir, por regla general, las isotermas σ (c) son monótonas. (Son poco frecuentes las isotermas con el mínimo de tensión superficial; este fenómeno se observa para las sustancias con valores próximos de tensión superficial, por ejemplo, para el sistema sulfuro de carbono—dicloroetano.) En tal ocasión no es obligatoria la completa solubilidad mutua de los componentes: para una solubilidad mutua limitada la isoterma de tensión superficial consta de dos partes y tiene una ruptura limitada por las concentraciones de las disoluciones saturadas. Es sustancial que para la solubilidad mutua limitada aparece la superficie de separación de las fases entre dos disoluciones saturadas la cual puede tener una tensión superficial muy baja (véase el §2 del capítulo III).

Las sustancias tensoactivas orgánicas, debido a su difilia, única en su género, resultan tensoactivas en la mayoría de los límites interfaciales, naturalmente, en la zona de la estabilidad térmica de las moléculas de estas sustancias; valores absolutos de las disminuciones de la tensión superficial que las mismas provocan, como regla, no superan de 30 a 50 mN/m. Unos efectos muy grandes de disminución de la tensión superficial de las superficies altamente energéticas de los compuestos con alto punto de fusión, de los óxidos y de los metales los dan las sustancias de naturaleza molecular próxima a éstos; lo expuesto se refiere no solamente a la superficie de separación líquido—vapor, sino también a las superficies sólido—vapor y sólido—líquido (véase el § 4 del capítulo XI).

Anteriormente se examinó el caso de adsorción a partir de la disolución de sustancias no volátiles; a éste le es totalmente equivalente la adsorción de las sustancias insolubles a partir de vapores. Para las presiones de vapor pequeñas la ecuación de Gibbs puede escribirse, en forma aproximada, como

$$\Gamma = -\frac{p}{RT}\frac{d\sigma}{dp}, \qquad (II-10)$$

donde p es la presión del vapor. Este caso tiene especial importancia para el análisis de la adsorción de los vapores y de los gases en los adsorbentes sólidos [1, 2, 5—7].

La ecuación de Gibbs que tiene tres variables Γ, σ y μ (o bien, c o p), siendo una ecuación termodinámica típica, no permite obtener —sin involucrar información complementaria— datos concretos (cuantitativos) acerca de los sistemas que nos interesan. Para establecer un vínculo cuantitativo directo entre pares de magnitudes a partir de tres que entran en la ecuación de Gibbs, es preciso disponer de una relación independiente más que ligue estas magnitudes.

Como tal relación complementaria puede utilizarse cualquier ecuación empírica basada en los resultados del estudio experimental de los fenómenos superficiales (o los propios resultados de estas mediciones); en este caso, la ecuación de Gibbs da la posibilidad de pasar desde las relaciones obtenidas directamente en el experimento a otras que son difíciles de obtener por vía experimental. Así, por ejemplo, para las superficies fácilmente movibles líquido—gas y

líquido—líquido (véase el capítulo I) puede medirse, con suficiente sencillez y precisión, la tensión superficial.

Para las sustancias tensoactivas solubles estas mediciones dan la tensión superficial en función de la concentración (la isoterma de la tensión superficial); en estas circunstancias la ecuación de Gibbs permite pasar a la isoterma de adsorción $\Gamma(c)$ la cual, en este caso, puede obtenerse directamente con gran dificultad.

Para las sustancias tensoactivas prácticamente insolubles en fase líquida (y no volátiles) que se localizan por completo en la capa superficial, es posible, de modo directo, prefijar la adsorción colocando una cantidad conocida (muy pequeña!) de sustancia en un área conocida. Si se limita con una barrera móvil la superfice a la cual se ha aplicado la sustancia tensoactiva (fig. II—5), entonces su área y, por consiguiente, también la adsorción se puede variar ininterrumpidamente. Esta metodología propuesta por Pockels y elaborada detalladamente por Langmuir (véase el § 2) permite estudiar la variación de la tensión superficial en función del valor de la adsorción de las moléculas de una sustancia tensoactiva insoluble.

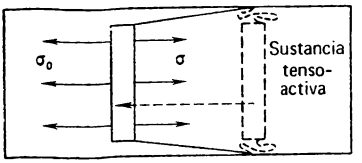


Fig. II—5. Representación esquemática del desplazamiento de la barrera bajo la acción de la presión bidimensional de las capas de adsorción de sustancias tensoactivas insolubles en fase líquida

Si por un lado de la barrera se encuentra un disolvente puro, y por otro, el disolvente cubierto de capa de adsorción, entonces las fuerzas que actúan por el lado de estas dos superficies resultan distintas. El análisis análogo al llevado a cabo durante la descripción del experimento de Dupré en el § 1 del capítulo I, demuestra que hacia el lado de la superficie pura actúa, por unidad de longitud de la barrera, la fuerza σ_0, y en el sentido opuesto, a lo largo de la superficie cubierta de capa de adsorción, actúa la fuerza $\sigma(\Gamma)$ menor por su magnitud. Como resultado (véase la fig. II—5), por unidad de longitud de la barrera actúa una fuerza que está dirigida hacia el lado de la superficie pura y es igual a la diferencia de las tensiones superficiales de la superficie pura y de la cubierta por una capa de adsorción. Esta fuerza $\sigma_0 - \sigma(\Gamma)$ puede considerarse como «presión bidimensional» de la capa de adsorción π:

$$\pi \equiv \sigma_0 - \sigma(\Gamma) = -\Delta\sigma(\Gamma). \qquad \text{(II—11)}$$

Langmuir propuso un aparato (véase el siguiente párrafo) basado en este principio que permite medir la presión bidimensional, es decir, obtener las dependencias $\pi(\Gamma)$.

La igualdad (II—11) es válida también para las sustancias solubles; en este caso la magnitud π no puede medirse directamente por el método de Langmuir, sino se halla a partir de las mediciones de la tensión superficial como su caída: $\pi = -\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma(c)$. (En el § 2 se fundamenta la validez de la identidad de las magnitudes π y $-\Delta\sigma$). Para la dependencia conocida $\Gamma(\mu)$ o $\Gamma(c)$ la presión bidimensional puede obtenerse por integración de la ecuación de Gibbs:

$$\pi = -\int_{\sigma_0}^{\sigma} d\sigma = \int_{\mu(\Gamma=0)}^{\mu} \Gamma\, d\mu = RT \int_{0}^{c} \Gamma(c)\, d \ln c.$$

Al estudiar la adsorción en adsorbentes sólidos de alta porosidad es máximamente accesible la medición directa de la magnitud de la adsorción (por e

aumento de masa del adsorbente durante la adsorción a partir del vapor o por la disminución de la concentración durante la adsorción a partir de las disoluciones). Cuando se investiga la variación de la adsorción con la presión de vapor o la concentración de la disolución, se obtiene la isoterma de adsorción $\Gamma(p)$ o $\Gamma(c)$. En este caso, la ecuación de Gibbs, basándose en la isoterma de adsorción, permite calcular la isoterma de presión bidimensional (véase el § 2 del capítulo dado y el § 4 del capítulo XI).

De este modo, por regla general, puede obtenerse tal o cual dependencia entre dos de las tres magnitudes que entran en la ecuación de Gibbs: la isoterma de tensión superficial $\sigma(c)$ para las superficies fácilmente movibles y las sustancias tensoactivas solubles; la isoterma de presión bidimensional $\pi(\Gamma)$ para las sustancias insolubles, y la isoterma de adsorción $\Gamma(c)$ o $\Gamma(p)$ para la adsorción en adsorbentes porosos sólidos o en polvos altamente dispersos. Es más difícil medir todas las tres magnitudes que forman parte de la ecuación de Gibbs: la tensión superficial, la adsorción y el potencial químico del componente adsorbido. Sin embargo, en una serie de trabajos semejantes mediciones se llevaron a cabo, lo que precisamente, dio la posibilidad de confirmar la validez de la ecuación de Gibbs.

Así, por ejemplo, Mc Bain, a la par de estudiar la tensión superficial de la disolución en función de la concentración, investigó también la variación de la adsorción del componente tensoactivo. Con este fin, de la superficie de una disolución de sustancia tensoactiva, con la ayuda de un cuchillo en rápido movimiento, se quitaba una capa de líquido de 0,05 a 0,1 mm de espesor, determinándose por métodos analíticos el contenido de sustancias tensoactivas en esta capa. Para la actividad superficial lo suficientemente alta y la concentración en volumen pequeña se puede considerar, aproximadamente, que todas las sustancias tensoactivas se encontraban en la capa de adsorción por cuanto la cantidad de dichas sustancias en el volumen de una capa tan fina de líquido es despreciablemente pequeña; esta circunstancia permite determinar la adsorción Γ. Los experimentos realizados por Mc Bain demostraron una buena correspondencia entre las magnitudes de adsorción obtenidas mediante este método y los resultados de cálculo por la ecuacián de Gibbs. Investigaciones análogas fueron llevadas a cabo haciendo uso del método de indicadores radiactivos.

Durante la integración de la ecuación de Gibbs, además de los datos experimentales, como relaciones complementarias pueden aplicarse ecuaciones basadas en el análisis estadístico-molecular de los fenómenos de adsorción, incluyendo aquellas que utilizan distintos modelos de la estructura de las capas de adsorción [8]. Por el contrario, la confrontación de la ecuación de Gibbs con las dependencias halladas experimentalmente $\sigma(c)$, $\pi(\Gamma)$, etc. da la posibilidad de sacar una serie de conclusiones de principio acerca de la estructura de las capas de adsorción y acerca del comportamiento de las moléculas de sustancias tensoactivas en éstas.

§ 2. Estructura y propiedades de las capas de adsorción en la divisoria agua — aire

Examinemos consecutivamente las propiedades características de la superficie de separación de las fases y de las capas de adsorción comparando el comportamiento de las sustancias tensoactivas solubles e insolubles en agua y pasando gradualmente desde el cuadro más simple hacia las manifestaciones más complicadas de las interacciones moleculares en las capas de adsorción. Analicemos en este caso las relaciones más características entre los parámetros

que describen las propiedades de las capas de adsorción: la isoterma de tensión superficial $\sigma(c)$, la isoterma de adsorción $\Gamma(c)$, la isoterma de presión bidimensional $\pi(\Gamma)$, etc.

2.1. Capas de adsorción enrarecidas

Para magnitudes pequeñas de adsorción (pequeñas en comparación con el valor de $\Gamma_{máx} \sim 10^{-5}$ mol/m^2 indicado en el § 1) la concentración de las moléculas de sustancias tensoactivas es pequeña no solamente en el volumen, sino también en la capa superficial. En este caso, tanto la disolución volumétrica, como la capa superficial pueden describirse en la aproximación de disoluciones ideales. Este hecho significa que el potencial químico de las moléculas de sustancias tensoactivas en la fase volumétrica puede representarse en forma de

$$\mu = \mu_0 + RT \ln c \qquad (II-12)$$

y que a la capa superficial se puede aplicar una expresión semejante por su aspecto:

$$\mu^{(s)} = \mu_0^{(s)} + RT \ln c^{(s)}. \qquad (II-13)$$

En este caso, las magnitudes μ_0 y $\mu_0^{(s)}$ que son las partes normalizadas de los potenciales químicos, no coinciden. La condición de equilibrio de las disoluciones volumétrica y superficial es la igualdad de los potenciales químicos determinados por las expresiones (II—12) y (II—13):

$$\mu_0^{(s)} + RT \ln c^{(s)} = \mu_0 + RT \ln c,$$

por consiguiente,

$$\frac{c^{(s)}}{c} = e^{\frac{\mu_0 - \mu_0^{(s)}}{RT}}, \qquad (II-14)$$

es decir, la concentración de las moléculas de sustancias tensoactivas en la capa superficial durante esta aproximación más simple de las disoluciones ideales es proporcional a la concentración en volumen. Esta relación representa una analogía con la ecuación de Henry que describe la distribución de la sustancia entre dos fases; por esta razón, la zona de existencia de capas de adsorción enrarecidas se denomina, con frecuencia, zona de Henry.

Durante la adsorción ostensiblemente manifiesta del componente tensoactivo, cuando $c^{(s)} \gg c$, la comparación de la ecuación de Gibbs con la expresión (II—14) nos da:

$$G = -\frac{d\sigma}{dc} = \frac{\Gamma}{c} RT = \frac{c^{(s)}}{c} \delta RT = \delta RT e^{\frac{\mu_0 - \mu_0^{(s)}}{RT}} = \text{const}. \qquad (II-15)$$

Por consiguiente, el valor de la derivada $|d\sigma/dc|$ es igual a la magnitud G no sólo en el límite ($c \to 0$), sino también en cierta región finita de concentraciones en la cual las propiedades de las capas de adsorción pueden describirse por la expresión (II—13).

Para el valor constante de la derivada $d\sigma/dc = \Delta\sigma/c$ la ecuación de Gibbs se somete a integración elemental y da una variación lineal de la tensión superficial σ y de la presión bidimensional π con la concentración (fig. II—6):

$$\pi = -\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma(c) = -c\frac{d\sigma}{dc} = cG. \qquad (II-11a)$$

En efecto, semejante dependencia lineal σ (c) se descubre experimentalmente para las concentraciones bastante bajas de las sustancias tensoactivas. Así, pues, la utilización del más simple concepto acerca del comportamiento de las capas de adsorción como disoluciones ideales permite realizar, en la aproximación correspondiente, la integración de la ecuación de Gibbs.

Como demostraron las investigaciones de Duclaux (1878) y Traube (en 1884—1886), el aumento de la longitud de la cadena de moléculas de sustancias tensoactivas en la serie homóloga dada provoca el crecimiento de la magnitud $|d\sigma/dc|$ de 3 a 3,5 veces al pasar a cada homólogo siguiente (regla de Duclaux—Traube; véase la fig. II—6). De acuerdo con la expresión (II—15) ello corresponde a la dependencia lineal entre la longitud de la cadena y la magnitud $\mu_0 - \mu_0^{(s)}$

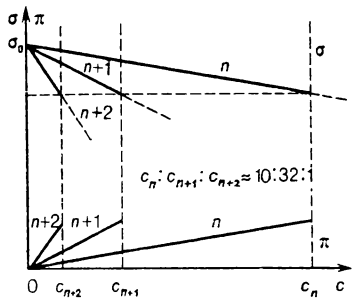


Fig. II—6. Isotermas de tensión superficial σ (c) y de presión bidimensional $\pi - s_{mol}$ en la zona de Henry para tres sustancias tensoactivas, términos consecutivos de una serie homóloga

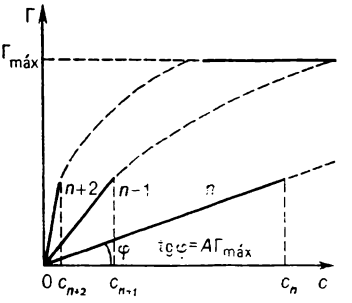


Fig. II—7. Isotermas de adsorción de tres sustancias tensoactivas, términos consecutivos de una serie homóloga (líneas continuas corresponden a la zona de Henry)

que se puede considerar como trabajo de adsorción (en las condiciones estándar). Efectivamente, supongamos que el trabajo de adsorción $\mu_0 - \mu_0^{(s)}$ depende linealmente del número de átomos de carbono n en la cadena carbonada de la molécula de sustancia tensoactiva:

$$\mu_0 - \mu_0^{(s)} = \varphi_1 + n\varphi_{CH_2}, \qquad (II-16)$$

donde la magnitud φ_1 caracteriza variación de la energía de interacción del grupo polar con las moléculas de agua al pasar las sustancias tensoactivas a la superficie. En este caso, la relación de las actividades superficiales de los dos homólogos consiguientes viene determinada tan sólo por el trabajo φ_{CH_2} de salida de un grupo CH_2 desde el volumen del agua hacia la capa superficial:

$$\frac{G_{n+1}}{G_n} = e^{\varphi_{CH_2}/RT} \qquad (II-17)$$

A la regla de Duclaux—Traube corresponde la magnitud φ_{CH_2} que constituye; aproximadamente, RT ln (3 . . . 3,5) $\approx$ 3 kJ. Las ideas modernas acerca de la naturaleza de esta magnitud se examinan al final del presente párrafo.

A la caída lineal de la tensión superficial con el aumento de la concentración, es decir, a la zona de Henry, de conformidad con la relación (II—15) corresponde también el crecimiento lineal de la adsorción:

$$\Gamma = \frac{cG}{RT}, \qquad (II-18)$$

con la particularidad de que la tangente del ángulo de inclinación de las rectas Γ (c) aumenta de 3 a 3,5 veces al pasar a cada homólogo subsiguiente (fig. II—7).

Al comparar esta expresión con la relación (II—11a) se puede escribir:

$$\pi = \Gamma RT. \qquad \text{(II—19)}$$

De este modo, independientemente de la naturaleza de las moléculas de sustancias tensoactivas, para valores pequeños de la adsorción Γ, la presión bidimensional π es proporcional a la adsorción, con la particularidad de que de coeficiente de proporcionalidad sirve el producto de la constante universal de los gases R por la temperatura absoluta T. Para la intensa actividad de adsorción y la concentracióon en volumen pequeña de las sustancias tensoactivas, la adsorción Γ como una magnitud **excesiva** determinada por la relación (II—3) coincide con la cantidad de sustancia en una unidad de superficie; en este caso, la magnitud $S_m = 1/\Gamma$ representa el área que corresponde a un mol de sustancia en la capa de adsorción. Esto permite escribir la expresión (II—19) en la forma análoga a la ecuación de Clapeyron—Mendeléiev.

$$\pi S_m = RT, \qquad \text{(II—20)}$$

o bien

$$\pi s_{mol} = kT, \qquad \text{(II—20a)}$$

donde s_{mol} es el área que corresponde a una molécula en la capa de adsorción.

La disminución de la tensión superficial para las concentraciones superficiales pequeñas de la sustancia que se adsorbe tiene, por lo tanto, una naturaleza cinético-molecular simple y puede considerarse, hasta cierto punto convencionalmente, como la manifestación de la presión de las moléculas adsorbidas sobre la barrera que les separa de la superficie pura.

Sin embargo, es más correcto hablar sobre la presión bidimensional como análoga a la presión osmótica. En el caso de las sustancias tensoactivas, cuando $\Gamma > 0$ y $c^{(s)} > c$, la presión osmótica en la capa superficial es más alta que en el volumen; como resultado, ésta parece como si contribuyese a la «succión» del agua a la capa superficial, facilitando con ello la formación de una nueva superficie, lo cual es equivalente a la disminución de la tensión superficial σ. Una situación inversa es característica para las sustancias tensoactivas, cuando $\Gamma < 0$ y $c^{(s)} < c$. En este caso se puede decir que el consumo de energía para la formación de una nueva superficie (es decir, σ) aumenta debido a la necesidad de realizar un trabajo adicional para desalojar el electrólito de la capa superficial al volumen de la disolución actuando contra las fuerzas de presión osmótica.

La ecuación (II—20) es **la ecuación de estado de un gas bidimensional perfecto**; le corresponde la isoterma de presión bidimensional π (s_{mol}) representada en la fig. II—8. Para el análisis del comportamiento del sistema real y de la naturaleza de las desviaciones respecto al estado bidimensional ideal se utilizan, con frecuencia, las coordenadas $\pi s_{mol} - \pi$ (fig. II—9) en las cuales al gas perfecto bidimensional corresponde la recta paralela al eje de abscisas. Si en este caso la presión bidimensional se mide en mN/m (din/cm) y el área que recae en una molécula, en $(nm)^2$, entonces, correspondientemente, el valor de kT constituye cerca de 4 $mN \cdot m^{-1} \cdot nm^2$.

Las leyes generales examinadas con anterioridad que reflejan la relación entre las magnitudes c, Γ (o s_{mol}), π y $d\sigma/dc$ se referían a las sustancias tensoactivas solubles en agua. Sin embargo, la solubilidad de por sí no entraba en las relaciones expuestas; por esta causa es natural suponer que estas deducciones puedan extenderse también a las sustancias tensoactivas insolubles. En efecto, el estudio directo de la variación de la tensión bidimensional en función

de la magnitud de la adsorción llevado a cabo por Langmuir y por sus seguidores confirmó esta conjetura.

Con el fin de realizar estas investigaciones Langmuir diseñó un aparato que permitía medir con exactitud requerida la presión bidimensional de las capas de adsorción de las sustancias tensoactivas **insolubles** (fig. II—10). Sobre la superficie de una cubeta plana con paredes parafinadas se encuentra una ligera barrera flotante unida a un dinamómetro (balanza); en las variantes modernas

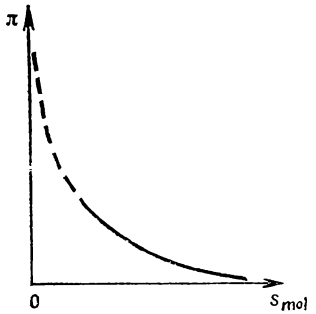


Fig. II—8. Isoterma de un gas bidimensional ideal en coordenadas π—s_{mol}

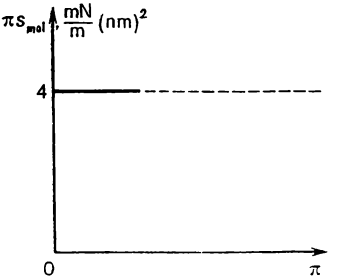


Fig. II—9. Isoterma de un gas bidimensional ideal en coordenadas πs_{mol} — π

del aparato se utilizan, preferentemente, cubetas de plástico fluorocarbúrico, así como sistemas automáticos sensibles de medición de fuerzas.

Con el fin de prevenir la migración de las moléculas de sustancias tensoactivas desde la zona activa, el huelgo entre la barrera medidora y las paredes del aparato se tabica con finas hojas de oro o con hilos parafinados. La segunda barrera que se puede desplazar sirve para variar el área de la superficie activa del aparato. Se aplica a la superficie del agua, entre las barreras medidora y auxiliar, una pequeña cantidad de disolución muy diluida de sustancia tensoactiva en un disolvente muy volátil. Por ejemplo, disolviendo 1 ml de disolución bencénica centimolar de alcohol cetílico en 1000 ml de benceno muy puro se prepara una disolución 10^{-5} M de alcohol cetílico. 0,1 ml de semejante disolución (10^{-9} moles de sustancia tensoactiva) en un área de 100 cm^2 corresponde a la adsorción de 10^{-7} mol/m^2 (del orden de 1%, respecto a la límite; véase el § 1 pág. 54).

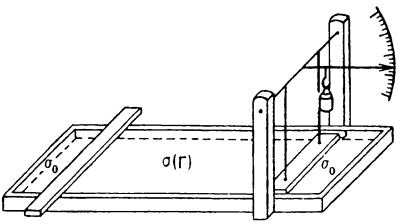


Fig. II—10. Esquema del aparato de Langmuir para medir la presión bidimensional de las capas de adsorción de sustancias tensoactivas insolubles

La adsorción se puede variar desplazando la barrera auxiliar con lo cual cambia también el área a la que fue aplicada la cantidad prefijada de sustancia tensoactiva. Después de la evaporación del disolvente volátil se equilibra la fuerza F que actúa sobre la barrera medidora; el valor obtenido de F se divide por el ancho de la barrera, hallándose la presión bidimensional π. Al repetir las mediciones para diferentes valores de la adsorción (diferentes cantidades de disolución aplicada y diferentes posiciones de la barrera auxiliar) se obtiene la presión bidimensional π en función de la adsorción Γ (o el área por molécula en la capa de adsorción s_{mol}).

Para evaluar la sensibilidad necesaria del dispositivo medidor sustituyamos en la expresión (II—19) el valor, obtenido anteriormente, de $\Gamma \approx 10^{-7}$ mol/m^2; esto ofrece para la presión bidimensional el valor de cerca de 10^{-7} mol·m^{-2}·8,3 J·mol^{-1}·K^{-1}·300 K $\approx 2{,}4 \cdot 10^{-4}$ N/m, es decir, décimas partes de mN/m. La precisión de las mediciones de la presión bidimensional debe alcanzar, en este caso, unas milésimas de mN/m, lo cual, para el ancho de la barrera de 10 cm, corresponde a 10^{-7} N, o sea, 0,01 mg. Esta sensibilidad la son capaces de asegurar una buena balanza analítica, una balanza de torsión (más simples por su estructura) y, claro está, los modernos dispositivos registradores electrónicos para la medición de fuerzas.

De objetos de investigaciones realizadas por Langmuir y sus seguidores (Adam, Rideal y otros [9—12]) sirvieron numerosas sustancias tanto de bajo peso molecular: homólogos superiores de ácidos, alcoholes, aminas, como macromoleculares, incluyendo proteínas y ácidos nucleicos. Estas investigaciones demostraron que para un círculo muy amplio de sustancias, cuando $\Gamma \to 0$, el producto πs_{mol} del área correspondiente a una molécula en la capa de adsorción por la presión bidimensional, en efecto, tiende a kT, independientemente de la estructura de las moléculas de sustancia tensoactiva.

De este modo, la ecuación de estado del gas bidimensional perfecto (II—20a) es universalmente aplicable para la descripción de las propiedades de las capas enrarecidas tanto de las sustancias tensoactivas solubles, como insolubles.

Al mismo tiempo, semejante invariancia del comportamiento de las sustancias tensoactivas en las capas de adsorción enrarecidas, independientemente de la naturaleza de las moléculas de dichas sustancias y del carácter de su interacción con la disolución subyacente, da la posibilidad de afirmar que precisamente la relación entre la presión bidimensional y la adsorción expresada por la ecuación de estado de la capa de adsorción π (Γ) puede considerarse como su característica fundamental que no depende del estado de las moléculas de sustancias tensoactivas en el volumen de la disolución. Por el contrario, la magnitud $d\Gamma/dc$ que caracteriza la capacidad de la sustancia para la adsorción depende sustancialmente de la estructura de las moléculas de sustancias tensoactivas y de la naturaleza del disolvente: dentro de los márgenes de una serie homóloga, como se ha señalado en la pág. 63, el valor de $d\Gamma/dc$ incrementa con rapidez al pasar al subsiguiente homólogo. Esta diferencia ostensible en la capacidad de las sustancias tensoactivas para la adsorción, siendo idéntico su comportamiento en la propia capa de adsorción, demuestra que el crecimiento del valor de $d\Gamma/dc$ en la serie homóloga conviene vincularlo con las diferencias en el comportamiento de los homólogos examinados en el volumen de la disolución, y no en la capa de adsorción. Esto significa que (para las capas de adsorción enrarecidas) la magnitud $\mu_0 - \mu_0^{(s)}$ viene determinada por el estado energético de las moléculas de sustancias tensoactivas en **el volumen de la disolución**. En otras palabras, en la igualdad (II—16) la parte estándar del potencial químico de las moléculas en la capa de adsorción $\mu_0^{(s)}$ puede considerarse constante (en la región de valores pequeños de la adsorción), relacionando el aumento de la diferencia $\mu_0 - \mu_0^{(s)}$ en la serie homóloga tan sólo con el incremento de la parte estándar del potencial químico en el volumen de la disolución μ_0.

Lo expuesto viene corroborado por el hecho de que en la serie homóloga de las sustancias tensoactivas, a la par de aumentar la actividad de adsorción, tiene lugar la disminución de la solubilidad de estas sustancias en agua c_0, con la particularidad de que, a medida que se pasa a cada homólogo siguiente, la solubilidad disminuye, precisamente, de 3 a 3,5 veces. Como se conoce, para las sustancias poco solubles la solubilidad (en mol/m^3) puede describirse, con apro-

ximación, por la expresión

$$c_0 = \frac{1}{V_m} e^{-(\mu_0 - \mu_1)/RT},$$

donde V_m es el volumen molar de la sustancia disuelta. La disminución de la solubilidad en 3 . . .3,5 veces durante el alargamiento de la cadena testimonia que la magnitud μ_0 depende linealmente del número de átomos de carbono n en la molécula de sustancia tensoactiva con el mismo factor φ_{CH_2} que entra en la expresión para el trabajo de adsorción:

$$\mu_0 = \varphi_1' + n\varphi_{CH_2},$$

donde φ_1' tiene en cuenta la interacción del grupo polar de las moléculas disueltas de sustancia tensoactiva con agua.

Así, pues, la magnitud φ_{CH_2} refleja la desventaja termodinámica de la presencia del grupo CH_2 en el volumen del agua, o sea, la tendencia a expulsar a partir del agua el radical hidrocarbonado; precisamente este último, en el caso examinado de adsorción de las moléculas difílicas de sustancias tensoactivas, resulta intervenir como «portador» de la actividad superficial en la divisoria disolución—aire. Las investigaciones realizadas en los últimos tiempos han demostrado que la energética de la adsorción de las sustancias tensoactivas orgánicas a partir de la disolución acuosa, al igual que la de los procesos —próximos por su naturaleza— de disolución de las sustancias tensoactivas y de los hidrocarburos en agua, acusa una naturaleza compleja relacionada con las particularidades de la estructura del agua como disolvente. De acuerdo con los conceptos modernos acerca de la estructura del agua desarrollados en los trabajos de Bernal, Fowler, Pauling, Sheraga, Samoilov y de otros autores, a las temperaturas ambiente y próximas a éstas, los puentes de hidrógeno dirigidos entre las moléculas de agua conducen a una alta ordenación en la disposición de sus moléculas la cual, en uno u otro grado, recuerda la ordenación en los cristales de hierro (aunque sin el establecimiento del orden lejano característico para los cristales). Se dice sobre la presencia en agua de sectores de estructuras similares a hielo o estructuras de «iceberg». El grado de esta ordenación estructural depende de la temperatura; con este fenómeno están relacionadas muchas anomalías en las propiedades del agua, tales como la densidad máxima a 4 °C, la disminución de la densidad durante la solidificación, etc. La introducción en el agua de moléculas de hidrocarburo o de cadenas carbonadas de moléculas orgánicas, en particular, las de sustancias tensoactivas, lleva al aumento del grado medio de ordenación de las moléculas de agua. El aumento del grado de ordenación de las moléculas de agua en presencia de hidrocarburos significa la caída de la entropía del sistema. Correspondientemente, la desordenación parcial de las moléculas de agua después de la salida de las cadenas no polares desde el volumen del agua hacia la superficie (o hacia el volumen de otra fase no polar; véase el capítulo III) conduce al crecimiento de la entropía del sistema, hecho que se considera como manifestación de las «interacciones hidrófobas» específicas [13].

2.2. Ecuaciones de Szyszkowski y Langmuir. Consideración del tamaño propio (repulsión mutua) de las moléculas adsorbidas

La influencia de las dimensiones propias de las moléculas de sustancias tensoactivas puede tomarse en consideración en la primera aproximación si se admite que existe cierto valor límite de la adsorción $\Gamma_{máx}$ y que, al alcanzarlo,

la magnitud de la adsorción queda constante. Ello permite efectuar la integración de la ecuación de Gibbs en aquella zona de concentraciones en la cual la adsorción ya deja de cambiar:

$$RT\,\Gamma_{máx} = -\frac{d\sigma}{d\ln c} = \text{const}.$$

La integración nos da

$$\pi = -\Delta\sigma = RT\Gamma_{máx}\ln c + B, \qquad \text{(II—21)}$$

donde B es la constante de integración. Milner, en 1907, por primera vez, propuso una ecuación, similar por su forma, que describe la dependencia de la tensión superficial respecto a la concentración en la zona de las concentraciones lo

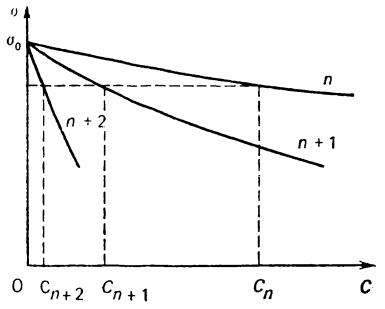


Fig. II—11. Cumplimiento de la regla de Duclaux—Traube, basándose en el ejemplo de isotermas σ (c) para tres sustancias tensoactivas, términos vecinos de una serie homóloga

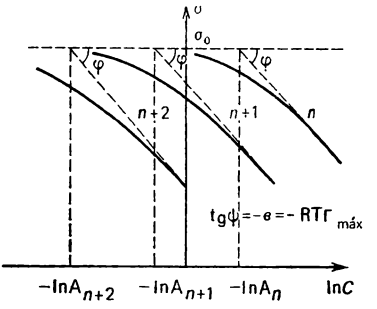


Fig. II—12. Isotermas de tensión superficial en coordenadas σ — ln (c) para tres sustancias tensoactivas, términos vecinos de una serie homóloga

suficien emente altas de las sustancias tensoactivas (pero, en todo caso, tales que se satisfaga la condición (II—12) del carácter ideal de la disolución de sustancias tensoactivas). De este modo, dicha ecuación vaticina la dependencia lineal de la tensión superficial respecto al logaritmo de la concentración de la disolución.

En 1908—1909, Szyszkowski realizó mediciones precisas de la tensión superficial de las disoluciones de ácidos carboxílicos: desde el butírico hasta el caproico, así como de sus isómeros. El científico logró hallar una ecuación empírica que abarcaba, con una exactitud buena, todos los resultados obtenidos por él mismo:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma = b\ln(Ac + 1), \qquad \text{(II—22)}$$

donde el coeficiente b es constante para toda la serie homóloga, y la constante A aumenta de 3 a 3,5 veces durante el alargamiento de la cadena en un grupo CH_2, lo que corresponde a la regla de Duclaux—Traube (fig. II—11). Es fácil advertir que la ecuación de Szyszkowski satisface ambas condiciones límites: la dependencia lineal de la tensión superficial respecto a la concentración en la zona de Henry y la ecuación (II—21) para las concentraciones lo suficientemente altas. Al mismo tiempo se establece el criterio de estas concentraciones «pequeñas» y «grandes». Efectivamente, para los valores pequeños (en comparación con $\alpha = 1/A$) de la concentración el logaritmo puede desarrollarse en una serie lo que nos da

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \approx Abc. \qquad \text{(II—11b)}$$

La magnitud de la derivada $-\frac{d\delta}{dc} = G$ es constante en esta zona e igual a

$$-\frac{d\sigma}{dc} = G = Ab = \delta RTe^{\frac{\mu_0 - \mu_0^{(s)}}{RT}} . \qquad (II-15a)$$

La variación de la adsorción con la concentración en la zona de Henry se escribirá en la siguiente forma:

$$\Gamma = \frac{AB}{RT} c. \qquad (II-18a)$$

En el segundo caso límite, para $c \gg \alpha$, en la ecuación de Szyszkowski es posible despreciar la unidad bajo el signo del logaritmo, lo cual conduce, inmediatamente, a la ecuación (II—21). La constante de integración B resulta igual a $RT\Gamma_{máx} \ln A$. En este caso queda descifrada la constante empírica de la ecuación de Szyszkowski b:

$$b = RT\Gamma_{máx}. \qquad (II-23)$$

De este modo, de nuevo, hemos llegado a que a la porción lineal inicial de la tensión superficial en función de la concentración de la disolución corresponde también la dependencia lineal entre la adsorción y la concentración (véase la fig. II—7). Por cuanto la magnitud b es constante en la serie homóloga, es precisamente la constante A la que determina la pendiente del crecimiento de la adsorción a medida que varía la concentración; por esta razón esta magnitud recibió el nombre de *actividad de adsorción*. La comparación de las expresiones (II—15a) y (II—23) demuestra que la magnitud A está relacionada con el trabajo de la adsorción $\mu_0 - \mu_0^{(s)}$ por medio de la expresión

$$A = \frac{G}{b} = \frac{G}{RT\,\Gamma_{máx}} = \frac{\delta}{\Gamma_{máx}} e^{\frac{\mu_0 - \mu_0^{(s)}}{RT}} . \qquad (II-24)$$

A la porción logarítmica de la dependencia de la tensión superficial respecto a la concentración corresponde alto valor límite de la adsorción, lo que se puede interpretar como la formación de una capa monomolecular compacta. En las coordenadas σ ($\ln c$) las isotermas de tensión superficial para altas concentraciones son paralelas, y la tangente de su ángulo de inclinación es igual a $-RT\Gamma_{máx}$ (fig. II—12).

La caída de la tensión superficial para la constancia de la adsorción, en correspondencia con la ecuación de Gibbs, está relacionada tan sólo con el incremento del potencial químico de la sustancia adsorbida al aumentar su concentración en la disolución. Como se conoce, el aumento del potencial químico en un sistema bicomponente estable corresponde siempre al crecimiento de la concentración: en el caso dado —en relación con la capa superficial— de la concentración superficial y, en consecuencia, también de la adsorción. Debido a ello, en la zona de concentraciones, donde la tensión superficial depende linealmente del logaritmo de la concentración, tiene que efectuarse un crecimiento —aunque lento, pero finito— de la adsorción, el cual, sin embargo, no se registra en el experimento. En este caso, al aumento pequeño de la adsorción corresponde un crecimiento sumamente brusco del potencial químico de las moléculas de las sustancias tensoactivas en la capa de adsorción. Esta circunstancia permite identificar las propiedades de las capas de adsorción al llegar a la adsorción límite con las propiedades de la fase condensada cuando aumenta la presión: aquí también al incremento del potencial químico le corresponden variaciones despreciablemente pequeñas de la densidad. Esta analogía, como se demostrará

más tarde, durante la descripción de las propiedades de las capas de adsorción de las sustancias tensoactivas insolubles, tiene un profundo sentido físico.

La independencia de la adsorción límite, o del área mínima, correspondiente a una molécula en la capa de adsorción compacta $s_{min} = s_1$ respecto a la longitud de la cadena de moléculas de sustancias tensoactivas puede explicarse tan sólo suponiendo que, para los valores de la adsorción que alcanzan $\Gamma_{máx}$, las moléculas de sustancia tensoactivas están empaquetadas densamente hasta el límite, o sea, están orientadas **verticalmente**. Las evaluaciones de la magnitud de la adsorción límite $\Gamma_{máx} = b/RT$ a partir de las dependencias σ (c) obtenidas experimentalmente, con el subsiguiente cálculo del área mínima por una molécula $s_1 = 1/N_A\Gamma_{máx}$ ofrecen para los ácidos carboxílicos el valor

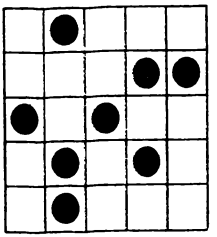


Fig. II—13. Esquema de adsorción localizada de acuerdo con Langmuir

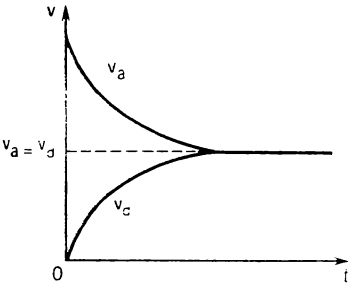


Fig. II—14. Variación de las velocidades de adsorción (v_a) y de desorción (v_d) con el tiempo en el proceso de establecimiento del equilibrio dinámico

de cerca de 0,21 nm², ó 21 Å², lo que concuerda con los valores hallados por otros métodos de investigación, en particular, por el análisis estructural por rayos X.

Pasemos ahora al análisis de la relación general entre las magnitudes Γ y c en todo el intervalo de concentraciones. Con este fin diferenciamos la ecuación de Szyszkowski (II—22) respecto a la concentración:

$$\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{Ab}{Ac+1} = -RT\,\Gamma_{máx}\frac{A}{Ac+1}$$

y hacemos la comparación con la ecuación de Gibbs (II—6). Esto nos da la relación de la adsorción con la concentración en la forma siguiente:

$$\Gamma = \Gamma_{máx}\frac{Ac}{Ac+1} = \Gamma_{máx}\frac{c}{\alpha+c}\,. \qquad (II-25)$$

La ecuación de la isoterma de adsorción obtenida no es sino la ecuación de Langmuir. Esta fue deducida en 1917 por Langmuir por otro camino y para otra ocasión, precisamente, para la adsorción a partir de gas en un adsorbente sólido que contenía centros de adsorción fijados en los cuales tenía lugar la fijación de las moléculas de la sustancia que se adsorbía (adsorción localizada).

La deducción teórica de la ecuación de Langmuir que se expone detalladamente en los cursos de química física se basa en que la superficie de la fase sólida se considera como una especie de tablero de ajedrez (fig. II—13) en cada una de cuyas casillas—celdillas, con igual probabilidad, pueden encontrarse moléculas adsorbidas (no más que una por cada casilla). En este caso se tiene en cuenta tan sólo el intercambio de moléculas entre el volumen de la fase gaseosa y las celdillas en la superficie, y no se toma en consideración el paso de las moléculas desde una celdilla hacia otra (se considera la adsorción localizada). Las velocidades

de los procesos de adsorción y desorción de las moléculas desde la superficie dependen de la proporción de las celdillas llenas de moléculas $\Theta_a = \Gamma/\Gamma_{máx}$. Si las moléculas no entran en acción recíproca en la capa de adsorción, entonces la velocidad de adsorción v_a es proporcional a la parte correspondiente a los lugares vacantes $(1 - \Theta_a)$ y a la presión de vapor:

$$v_a = k_a (1 - \Theta_a) p,$$

y la velocidad de desorción v_d depende solamente de la porción correspondiente a las celdillas llenas:

$$v_d = k_d \Theta_a;$$

aquí, k_a y k_d son las constantes de las velocidades de adsorción y desorción, respectivamente.

En el momento inicial del contacto de la superficie libre y del gas que se adsorbe la velocidad de adsorción es máxima, mientras que la velocidad de desorción es igual a cero (fig. II—14); a medida que la superficie se llena las velocidades de los procesos de adsorción y desorción se van igualando hasta alcanzar un equilibrio dinámico entre estos procesos: $v_a = v_d$, o sea,

$$k_a (1 - \Theta_a) p = k_d \Theta_a$$

o bien

$$\Theta_a = \frac{\Gamma}{\Gamma_{máx}} = \frac{(k_a/k_d) p}{1 + (k_a/k_d) p} = \frac{A' p}{A' p + 1}. \qquad \text{(II—25a)}$$

La actividad de adsorción A' adquiere, de este modo, el sentido de relación de las constantes de velocidades de adsorción k_a y de desorción k_d.

Los datos experimentales para la adsorción en adsorbentes sólidos a partir de la fase gaseosa en la región de los valores medios de las presiones de vapor p del componente que se adsorbe, con frecuencia, se transmiten bien por la isoterma empírica de Freundlich:

$$\Gamma = \beta p^{1/n}, \qquad \text{(II—26)}$$

donde β y n son constantes, con la particularidad de que n constituye, de ordinario, varias unidades. Sin embargo, es necesario señalar que la isoterma de Freundlich, a diferencia de la de Langmuir, no tiene fundamento teórico simple y no ofrece ni la dependencia lineal inicial de la adsorción respecto a la presión de vapor, ni el valor finito de la adsorción límite constante.

La ecuación de Langmuir constituyó una época tanto en la teoría de la adsorción y de la quimiosorción, como en la teoría de la catálisis heterogénea basada en ésta; sin embargo, dicha ecuación es aplicable tan sólo a los procesos de equilibrio reversibles y no puede utilizarse en la descripción de los procesos de quimiosorción con la formación de enlaces químicos fuertes. La transición desde la consideración del gas con la presión p hacia la de la disolución de concentración c lindante con la superficie sólida de la sustancia (adsorbente) no varía sustancialmente las premisas lógicas de la deducción expuesta, de modo que la ecuación de Langmuir puede aplicarse también a la descripción de la adsorción localizada a partir de la disolución en la superficie sólida.

Al mismo tiempo, como demuestra la comparación de la ecuación empírica de Szyszkowski con la ecuación de Gibbs, la isoterma de adsorción de Langmuir también se aplica favorablemente al límite de separación disolución de sustancia tensoactiva—aire; más aún, precisamente para el límite sólido—gas, para el cual fue deducida la ecuación de Langmuir, se observan con mayor frecuencia las desviaciones de distinto tipo respecto a la isoterma de adsorción de Langmuir.

El propio Langmuir estableció la posibilidad de describir la adsorción a partir de la disolución por medio de la ecuación (II—25); el científico hizo la comparación entre la isoterma de adsorción (II—25) y la ecuación de Gibbs, obteniendo la ecuación de Szyszkowski. La transición de la adsorción localizada a la no localizada que puede considerarse como paso desde las celdillas fijas a las móviles no varía, de este modo, en los casos examinados, las leyes generales de adsorción. También cabe tener en cuenta la mayor homogeneidad energé-

tica de la superficie líquida en comparación con la sólida en la cual existen centros activos distintos por la energía de interacción[1]). Por lo visto, precisamente por esta razón la ecuación de Langmuir puede cumplirse bien para la superficie líquida.

La isoterma de adsorción descrita por la ecuación de Langmuir satisface con exactitud las condiciones límites examinadas anteriormente. Para los valores pequeños de las concentraciones $c \ll \alpha = 1/A$ la misma da una asíntota:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{máx}} A c, \qquad \text{(II—18b)}$$

a la cual corresponde la dependencia lineal entre la adsorción y la concentración. El ángulo de inclinación de la recta Γ (c) viene determinado por la magnitud A; la confrontación con la regla de Duclaux—Traube demuestra que también aquí la tangente de inclinación de la recta incrementa de 3 a 3,5 veces al pasar a cada subsiguiente homólogo. Cuando la concentración tiene el valor igual a α, la adsorción, de acuerdo con la ecuación de Langmuir, es igual a la mitad del valor máximo de $\Gamma = \Gamma_{\text{máx}}/2$. Para $c \gg \alpha$, en la expresión (II—25) se puede despreciar la unidad en el denominador, lo que da la segunda asíntota $\Gamma = \Gamma_{\text{máx}}$. El valor de α también puede determinarse por el punto de intersección de estas dos asíntotas (fig. II—15). Las isotermas de adsorción representadas en las coordenadas $\frac{\Gamma/\Gamma_{\text{máx}}}{1-(\Gamma/\Gamma_{\text{máx}})} - Ac$ coinciden para todas las sustancias (sujetas a la isoterma de Langmuir), formando una línea recta con la tangente del ángulo de inclinación igual a una unidad. De modo análogo pueden hacerse coincidir también las isotermas de tensión superficial cuando se utilizan las coordenadas $\sigma - Ac$; para los homólogos superiores de solubilidad limitada esta coincidencia se consigue hasta las concentraciones de saturación.

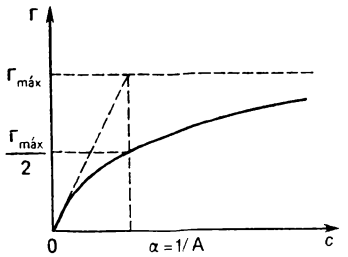


Fig. II—15. Esquema explicativo para la determinación de la actividad de adsorción A

Para la solubilidad mutua total de los componentes la magnitud de la adsorción que entra en la ecuación de Gibbs y que se determina por la relación (II—3) como el exceso de sustancia en la capa superficial en comparación con el volumen, debe pasar a través del máximo y, luego, disminuir hasta cero para el componente tensoactivo superficial. Cabe recordar que en la zona de altas concentraciones de las sustancias tensoactivas en la disolución, la sustitución de la adsorción en tanto magnitud excesiva por el contenido total de sustancia en la capa de adsorción es inadmisible; además, es necesario tener en cuenta los coeficientes de actividad de la sustancia en el volumen de la disolución.

Para determinar el valor de las constantes $\Gamma_{\text{máx}}$ y $A = 1/\alpha$ que entran en la ecuación de Langmuir basándose en la dependencia experimental Γ (c), esta ecuación se anota en la siguiente forma:

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{\alpha}{\Gamma_{\text{máx}}} + \frac{c}{\Gamma_{\text{máx}}}.$$

[1]) Con la heterogeneidad energética de la superficie del sólido está relacionada la aplicabilidad de la ecuación de Freundlich para los valores medios de presión del vapor.

En consecuencia, los datos experimentales deben asentarse en una recta en coordenadas $c/\Gamma - c$; la cotangente del ángulo de inclinación de esta recta nos da la adsorción límite $\Gamma_{máx}$, y el segmento que se corta en el eje de ordenadas, la magnitud $\alpha/\Gamma_{máx}$.

Al expresar la magnitud A en la ecuación de Langmuir por medio del trabajo de adsorción, y valiéndonos en este caso de la relación (II—24) podemos escribir

$$\Gamma = \delta \frac{c e^{\frac{\mu_0 - \mu_0^{(s)}}{RT}}}{\frac{\delta}{\Gamma_{máx}} c e^{\frac{\mu_0 - \mu_0^{(s)}}{RT}} + 1} = \Gamma_{máx} \left(1 + \frac{\Gamma_{máx}}{\delta c} e^{-\frac{\mu_0 - \mu_0^{(s)}}{RT}}\right)^{-1}. \qquad (II-27)$$

Al sustituir en la ecuación de Szyszkowski las concentraciones por las adsorciones, recurriendo a la ecuación de Langmuir, se puede llegar a la expresión que relaciona la presión bidimensional y la adsorción:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma = RT\,\Gamma_{máx} \ln \frac{\Gamma_{máx}}{\Gamma_{máx} - \Gamma}. \qquad (II-28)$$

De conformidad con esta expresión, la presión bidimensional debería crecer ilimitadamente cuando la magnitud de adsorción tendiese al valor límite $\Gamma_{máx}$. Las

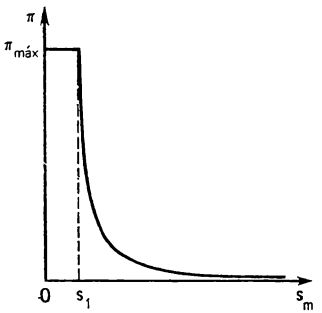


Fig. II—16. Isotermas de presión bidimensional π (s_{mol}) en la zona de compresión fuerte de la capa de adsorción

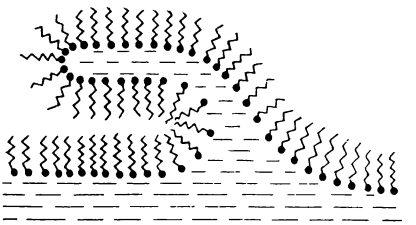


Fig. II—17. Representación esquemática de la pérdida de estabilidad por la capa de adsorción (para $\pi = \pi_{máx}$)

mediciones en la balanza de Langmuir con las sustancias tensoactivas insolubles demostraron que, en efecto, puede observarse un crecimiento brusco de la presión bidimensional cuando el área por una molécula s_{mol} disminuye hasta el valor límite s_1 (fig. II—16). Sin embargo, este crecimiento no es ilimitado: se restringe por cierto valor de la presión bidimensional $\pi_{máx}$ para el cual la capa de adsorción pierde la estabilidad, en su superficie aparecen pliegues semejantes a témpanos en los campos de hielo (fig. II—17) y aparecen capas polimoleculares.

El valor límite del área por una molécula s_1 puede considerarse como su propia sección; para una serie de clases de sustancias tensoactivas esta magnitud es, aproximadamente, la misma y no depende de la longitud de la cadena (este hecho confirma los razonamientos expuestos anteriormente acerca de la orientación vertical de las moléculas en una capa de adsorción tan densa). Ahora bien, la independencia de esta magnitud también de la naturaleza del grupo polar testimonia que la misma viene determinada por la sección de la cadena carbonada.

Retornemos a la zona de concentraciones donde la adsorción no ha alcanzado todavía su valor límite, pero el área s_{mol} correspondiente a una molécula ya no es tan grande que la capa de adsorción se asemeje al gas bidimensional perfecto. Se puede suponer que en este caso la disposición de los radicales de hidrocarburos en la superficie resulta (en promedio) en cierto sentido intermedia entre la horizontal, «extendida», y la vertical. En esta situación debe cobrar importancia el propio tamaño de la molécula, es decir, la repulsión mutua de las moléculas y, como se señalará más tarde, su atracción.

Si la atracción de las moléculas se acusa débilmente, entonces la variación de la presión bidimensional en función del área correspondiente a una molécula

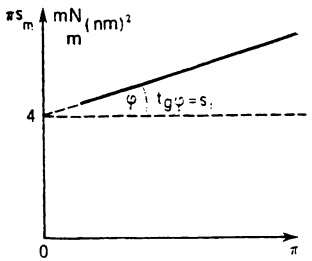


Fig. II—18. Isoterma πs_{mol} (π) tomando en consideración las fuerzas de repulsión

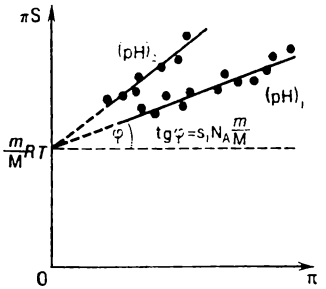


Fig. II—19. Esquema explicativo para la determinación de la masa molecular M y del área S_1 ocupada por la molécula basándose en la isoterma πS (π)

(véase la fig. II—16) puede describirse por medio de la expresión propuesta por Volmer[1]):

$$\pi \cdot (s_{mol} - s_1) = kT \qquad (II—29)$$

que es análoga a la ecuación del gas perfecto con la corrección introducida para el volumen propio de las moléculas.

Con el fin de determinar la magnitud s_1 a partir de la relación, obtenida experimentalmente, entre la presión bidimensional y el área correspondiente a una molécula en la capa superficial, es conveniente presentar los datos experimentales en coordenadas $\pi s_{mol} - \pi$. En ausencia de fuerzas de atracción notables entre moléculas, los datos experimentales en estas coordenadas se ponen sobre una recta (fig. II—18) cuyo ángulo de inclinación proporciona el valor del área por molécula en una capa de adsorción densa, mientras que el punto de intersección con el eje de ordenadas corresponde a $kT = 4$ mN·m^{-1} nm^2.

Si se desconoce la masa molecular M de la sustancia que se investiga, no es posible, utilizando la muestra pesada m, calcular el valor de la adsorción Γ en unidades mol/m^2 y, por lo tanto, tampoco de la magnitud s_{mol}. Entonces, en lugar del producto πs_{mol}, por el eje de abscisas se traza el producto de la presión bidimensional por el área macroscópica S entre barreras. En este caso, la ecua-

---

[1]) Una expresión similar por su forma puede obtenerse si el factor logarítmico de la ecuación (II—28) se transforma en $-\ln(1 - \Gamma/\Gamma_{máx})$ y se desarrolla en la serie utilizando la aproximación $\ln x \approx 2\frac{x-1}{x+1}$.

ción (II—29) se escribirá en la forma

$$\pi S = s_1 \frac{m}{M} N_A \pi + \frac{m}{M} RT,$$

o sea, los resultados de las mediciones deben disponerse en una recta en coordenadas $\pi S - \pi$ (fig. II—19). Por extrapolación de esta recta hasta el eje de ordenadas se obtiene la masa molecular M de la sustancia que se investiga, y, después, a partir de la tangente del ángulo de inclinación de la recta se halla el área s_1 correspondiente a una molécula en una capa de adsorción densa.

Esta metodología de investigación se aplicó para determinar la masa molecular de las proteínas y de los ácidos nucleicos, así como para estudiar su estructura en la capa de adsorción; este método permite obtener datos valiosos acerca de la conformación de las moléculas en la capa superficial, por cuanto esta conformación determina la magnitud del área que las mismas ocupan en la película bidimensional. Para no introducir la corrección relacionada con la atracción recíproca de las moléculas en la capa de adsorción estas mediciones se llevan a cabo en aquella región de valores de pH en la cual las moléculas están cargadas debido a la ionización. La conformación de la proteína depende del pH del medio, puesto que el valor de pH determina la disociación de los grupos iónogenos y su hidratación [14]. Cuando varía el pH, varía también la inclinación de las rectas πs_{mol} (π) (véase la fig. II—19), es decir, el valor de s_1.

Durante la compresión de las películas formadas por las proteínas globulares (por ejemplo, la albúmina, globulina, hemoglobina, tripsina, etc.) hasta la presión de cerca de 20 mN/m, las isotermas de presión bidimensional son completamente reversibles. Para una compresión algo mayor de las películas, cuando el área por un grupo de aminoácido constituye 0,17 nm², aproximadamente, la presión bidimensional incrementa de modo ostensible, y en las películas se operan cambios irreversibles: éstas pueden adquirir una insolubilidad específica y propiedades mecánico-estructurales (reológicas) originales [16], relacionadas en muchos aspectos con la modificación de la conformación y de la estructura de las moléculas proteínicas. Una compresión más fuerte de las películas (hasta de 0,05 a 0,1 nm² por grupo) conduce a su colapso, o sea, a la formación de pliegues (y, posiblemente, también de capas polimoleculares) y al desprendimiento desde la superficie.

Cabe señalar que muchas proteínas conservan en las capas monomoleculares (monocapas) sus propiedades fermentativas y son capaces de entrar en reacciones específicas. Esta es la razón de que los métodos químico-coloidales expuestos de investigación de las películas de las proteínas en conjunto con otros son valiosos para el estudio de distintas propiedades de las proteínas, abriendo el camino para poner al descubierto el mecanismo de los procesos de intercambio en los límites de separación de las células y de las estructuras intracelulares en los objetos biológicos. Precisamente en semejantes límites tiene lugar (en virtud de la actividad superficial) la concentración de las sustancias biológica y fisiológicamente activas que manifiestan aquí sus propiedades específicas importantes (por ejemplo, la actividad fermentativa).

Para las sustancias macromoleculares que acusan propiedades tensoactivas es característica una pequeña velocidad de establecimiento del equilibrio entre la capa de adsorción y el volumen de la disolución, es decir, una disminución paulatina del valor de la tensión superficial en el tiempo. La medición de la tensión superficial en función del tiempo de formación de la capa de adsorción valiéndose de métodos estáticos y semiestáticos de medida de σ (véase el § 4 del capítulo I) permite obtener datos acerca de las leyes generales cinéticas de los fenómenos de adsorción.

2.3. Estructura y propiedades de las capas de adsorción saturadas

Analicemos ahora el caso más general de comportamiento de las moléculas en la capa de adsorción teniendo en cuenta la existencia entre éstas tanto de las fuerzas de repulsión (manifestación del tamaño propio de las moléculas), como de las fuerzas de atracción intermolecular. Por cuanto la energía de la atracción intermolecular de las cadenas carbonadas incrementa con el aumento de su longitud, es evidente que los efectos más fuertes de la interacción molecular deben manifestarse para las sustancias tensoactivas de cadena larga prácticamente insolubles. En efecto, los conceptos principales acerca de la estructura y las propiedades de las capas de adsorción en las cuales es sustancial la atracción molecular de las cadenas carbonadas de las moléculas de sustancias tensoactivas, estos conceptos fueron desarrollados basándose en el estudio de las

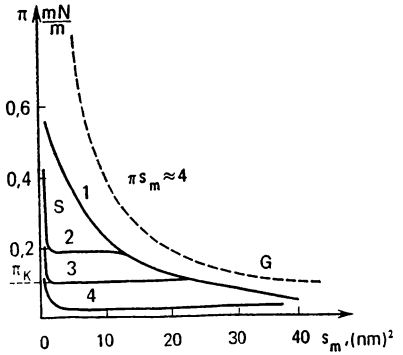


Fig. II—20. Isotermas de presión bidimensional π (s_{mol}) para la serie de ácidos grasos: *1*, láurico (C_{12}); *2*, miristico (C_{14}); *3*, pentadecílico (C_{15}); *4*, palmítico (C_{16})

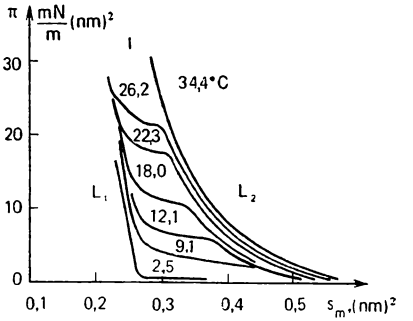


Fig. II—21. Isotermas de presión bidimensional πs_{mol} (π) de las capas de adsorción del ácido pentadecílico para diferentes temperaturas

capas de adsorción con la ayuda de la balanza de Langmuir. Resulta que las capas de adsorción no sólo pueden alcanzar estados análogos a los conocidos para las fases volumétricas, sino que también manifiestan algunos otros que no tienen analogía en dichas fases. Actualmente, no existe una clasificación universalmente admitida que abarque todos los estados que se engendran en las capas de adsorción densas, así como las ideas —fundamentadas con suficiente plenitud— acerca de su naturaleza. En la exposición sucesiva nos atendremos al libro de Adamson [12].

Adamson distingue los siguientes tipos de películas superficiales.

1. **Películas** *G* gaseosas que, de modo aproximado, se subordinan a la ecuación examinada antes del estado del gas bidimensional perfecto o del gas con moléculas de dimensiones finitas (fig. II—20). Semejantes películas las forman, por ejemplo, los ácidos grasos para los valores bajos de presión bidimensional o para temperaturas lo suficientemente altas. A veces, se destacan, además, las películas de vapor a las temperaturas inferiores a los puntos de condensación de las capas de adsorción (véase más adelante).

2. **Películas** L_2 **de tipo expandido líquido**, para las cuales el área correspondiente a una molécula resulta, habitualmente, dentro del intervalo desde 40...50 hasta 22 Å² para el aumento de la presión bidimensional desde valores muy pequeños (décimas y centésimas partes de mN/m) hasta varios mN/m; en la fig. II—21 se representan las isotermas de presión bidimensional del ácido pen-

tadecílico tomadas para las diferentes temperaturas (se indican en las curvas, °C). Las películas de tipo expandido líquido las forman muchas sustancias, en particular, ácidos con cadena no muy larga a presiones bidimensionales elevadas; la formación de películas de tipo expandido líquido es especialmente característica para sustancias con cadena ramificada. En las películas de este tipo el área por molécula es mucho mayor que el área de sección de la cadena carbonada. Simultáneamente, en las mismas las cadenas carbonadas, sin duda alguna, se encuentran en estado condensado, formando una película cuyo espesor es menor que la longitud de la cadena de las moléculas de sustancias tensoactivas y aumenta con el crecimiento de la presión bidimensional. La formación del estado de este tipo que, hablando en general, no tiene analogía volumétrica puede relacionarse con la atracción mutua de las cadenas carbonadas con la simultánea repulsión moderada de los grupos polares.

3. **Películas L_1 líquidas** para las cuales son características pequeñas compresibilidades (un ascenso brusco de las curvas $\pi - s_{mol}$); la extrapolación de la curva π (s_{mol}) a la presión bidimensional nula ofrece para las mismas el valor de s_1 de cerca de 22 Å^2, lo que supera solamente un poco la sección de la cadena carbonada de la molécula de sustancia tensoactiva. Estas películas se forman a partir de las de tipo expandido líquido a altos valores de la presión bidimensional; las sustancias como ácidos grasos superiores (comenzando desde el tridecílico) a temperaturas elevadas dan películas líquidas sin formar las de tipo expandido líquido. Las sustancias tensoactivas con el grupo polar de grandes dimensiones (por ejemplo, fenoles) dan películas líquidas en las cuales el área por molécula supera 0,22 nm^2, o sea, 22 Å^2.

Entre el estado líquido y líquido-extendido puede existir una zona de transición de compresibilidad relativamente alta que corresponde a las llamadas **películas intermedias** (la porción *I* de las curvas en la fig. II—21); la naturaleza de este estado, actualmente, queda todavía no del todo clara.

4. **Películas sólidas o películas** *S* cuya compresibilidad es aún más baja que la de las líquidas; para estas películas el valor límite del área por molécula durante la extrapolación a la presión bidimensional nula constituye 0,206 nm^2, o sea, 20,6 Å^2. Las diferencias más importantes entre las películas superficiales sólidas y las líquidas se ponen al descubierto al comparar sus propiedades reológicas: en las películas líquidas la fluencia tiene lugar ya a pequeñas tensiones de dislocación (véase el capítulo XI) y la velocidad de dislocación está relacionada linealmente con la tensión, mientras que las películas sólidas son capaces de soportar considerables tensiones de dislocación sin deformación residual y, después, se destruyen. De ensayo cualitativo que permite distinguir películas de adsorción líquidas y sólidas puede servir el método de soplado: la superficie del líquido que porta la capa de adsorción se cubre de polvo fino (habitualmente, de talco) y se proyecta sobre ésta, bajo un ángulo, un chorro de aire. En este caso, cuando se trata de capas superficiales líquidas, se hace notar el movimiento de las partículas, mientras que en las capas sólidas no ocurre tal cosa, pero a veces se observa el desprendimiento de grandes «témpanos» individuales que se mueven como un todo único.

Analicemos más detalladamente las transiciones entre las películas de diferentes tipos y la influencia que ejercen sobre éstas la temperatura, la estructura de las moléculas de sustancias tensoactivas y la composición del medio. El paso directo desde las películas gaseosas (de vapor) hacia las películas condensadas sólidas y líquidas representa un transición de fase bidimensional de primer género completamente análoga a la condensación tridimensional de los vapores. La disminución del área por molécula en la capa de adsorción en la región de películas de vapor conduce al aumento paulatino de la presión hasta

la presión de condensación del vapor bidimensional saturado π_{cond} para el área por molécula s_{cond} (véase la fig. II—20). Después de ello la compresión de la película no se acompaña de incremento de la presión bidimensional: tiene lugar la condensación del vapor bidimensional en estado condensado bidimensional: de tipo expandido líquido, líquido o sólido, en dependencia de la naturaleza de las sustancias tensoactivas, la temperatura y, en una serie de casos, también de la composición de la disolución subyacente (en particular, del valor de pH).

El carácter certero de esta interpretación de las isotermas de presión bidimensional en la región de valores constantes de esta presión fue confirmado por Frumkin al estudiar las particularidades del potencial eléctrico de superficie en la región de condensación. Los razonamientos simplificados que siguen muestran la relación entre el salto del potencial junto a la superficie y la estructura

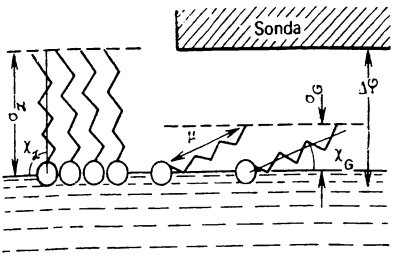


Fig. II—22. Representación esquemática de la estructura de la capa de adsorción de una sustancia tensoactiva en la zona de condensación bidimensional (esquema de los experimentos de A.N.Frumkin)

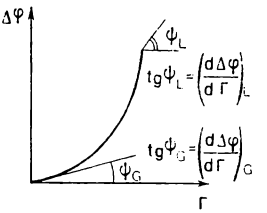


Fig. II—23. Variación de la diferencia de potencial $\Delta\varphi$ en función de la adsorción Γ al pasar desde la película gaseosa a la condensada

de la capa de adsorción. Analicemos las moléculas de sustancias tensoactivas como dipolos con momento dipolar μ que se disponen formando el ángulo χ con la superficie de separación de las fases, y la película en su totalidad, como condensador eléctrico con la constante dieléctrica equivalente ε (fig. II—22). El momento dipolar total específico (por unidad de superficie) de la película es igual a

$$\frac{\mu \operatorname{sen} \chi}{s_{mol}} = \rho_s \delta,$$

donde ρ_s es la densidad de la carga superficial; δ, el espesor de la película como condensador plano con capacidad específica igual a $\varepsilon\varepsilon_0/\delta$; $1/s_{mol} = \Gamma N_A$, el número de moléculas en la unidad de superficie. La diferencia de potencial $\Delta\varphi$ en las armaduras de este condensador es igual a

$$\Delta\varphi = \frac{\rho_s \delta}{\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{\mu \operatorname{sen} \chi}{s_{mol}\, \varepsilon\varepsilon_0} = k_s \Gamma \operatorname{sen} \chi, \qquad \text{(II—30)}$$

donde $k_s = \mu N_A/\varepsilon\varepsilon_0$. De este modo, el potencial de la capa de adsorción considerada como condensador depende de la orientación de las moléculas de sustancia tensoactiva. Al estudiar el potencial de la superficie en función de la magnitud de la adsorción es posible obtener datos acerca del cambio de la orientación de las moléculas de sustancia tensoactiva durante la condensación de las capas de adsorción.

Para medir el potencial de la superficie puede utilizarse una sonda especial: un electrodo con pequeña cantidad de isótopo radiactivo aplicado a su super-

ficie, el cual ioniza el aire junto al electrodo. Este electrodo permite medir el potencial de la superficie $\Delta\varphi$ con una exactitud hasta cierta magnitud constante. Las investigaciones realizadas por Frumkin demostraron que en la región de valores pequeños de la adsorción Γ (capas de adsorción de vapor) el potencial de la superficie incrementa linealmente con el crecimiento de la adsorción. Cuando se llega al valor del área por molécula que corresponde al comienzo de la condensación de las moléculas en la capa de adsorción, el incremento de los valores de $\Delta\varphi$ al aumentar la adsorción Γ se hace más brusco, mientras que al terminar la condensación la dependencia $\Delta\varphi$ (Γ) muestra una quebradura (fig II—23) después de la cual el valor medio del salto del potencial $\Delta\varphi$ vuelve a ser proporcional a la adsorción Γ pero con un ángulo de inclinación mayor que en el tramo inicial:

$$\left(\frac{d\Delta\varphi}{d\Gamma}\right)_G < \left(\frac{d\Delta\varphi}{d\Gamma}\right)_L.$$

Así, por ejemplo, para los ácidos grasos esta relación es igual a 6, aproximadamente. De acuerdo con lo expuesto con anterioridad, la quebradura mencionada de la dependencia $\Delta\varphi$ (Γ) corresponde al cambio de la orientación de las moléculas:

$$\frac{(d\Delta\varphi/d\Gamma)_L}{(d\Delta\varphi/d\Gamma)_G} = \frac{\operatorname{sen}\chi_L}{\operatorname{sen}\chi_G} \approx 6.$$

Al suponer que para la capa de adsorción condensada de un ácido graso la orientación de las moléculas de sustancias es próxima a la vertical (sen $\chi_L \approx 1$), para el ángulo medio de inclinación de las moléculas de sustancias tensoactivas en una capa de adsorción de vapor obtenemos el valor de cerca de 10°, lo que está en plena concordancia con la afirmación acerca de la disposición prácticamente horizontal de las moléculas de sustancias tensoactivas en las capas de adsorción enrarecidas. En este caso, en la región de condensación el desplazamiento del electrodo «sonda» pequeño por su área a lo largo de la superficie da lugar a saltos bruscos del valor medido del potencial; este hecho significa que en la superficie existen «islotes» aislados de una fase bidimensional condensada entre los cuales se encuentran porciones de superficie cubiertas de capa de adsorción de vapor. En ambas zonas de las capas de adsorción homogéneas tanto para valores de la presión bidimensional π inferiores a la presión de condensación π_{cond}, como para $\pi > \pi_{cond}$, durante el desplazamiento del electrodo a lo largo de la superficie semejantes fluctuaciones de los valores del potencial no se observan.

La isoterma de presión bidimensional durante la condensación de las moléculas de sustancias tensoactivas en la capa de adsorción, es decir, durante la transición desde las películas de vapor hacia las condensadas (véase la fig. II—20), es completamente análoga por su forma a la isoterma de presión de un gas tridimensional real que se condensa descrita por la ecuación de Van der Waals:

$$\left(p + \frac{a_V}{V_m^2}\right)(V_m - b_V) = RT.$$

Siguendo a Frumkin, también para la descripción de las propiedades de las capas de adsorción bidimensionales se puede aplicar la ecuación de la forma:

$$\left(\pi + \frac{a_s}{s_{mol}^2}\right)(s_{mol} - s_1) = kT, \qquad (II—31)$$

donde la magnitud a_s, al igual que a_V, caracteriza la atracción de las moléculas. La elevación de la temperatura conduce al aumento de la presión de condensación del vapor bidimensional saturado y al estrechamiento de la zona de condensación.

La magnitud s_1 que entra en la expresión (II—31) tiene distinto valor en dependencia de la naturaleza del estado condensado. Para las películas de tipo expandido líquido formadas por los derivados de los hidrocarburos alifáticos esta magnitud constituye, habitualmente, cerca de 0,5 nm^2, o sea, 50 Å^2. Si durante la condensación se forman películas líquidas, la magnitud s_1 es próxima a 22 Å^2, y para las películas sólidas su valor constituye 20,6 Å^2 (para moléculas con cadena lineal).

El aumento de la longitud de la cadena de las moléculas de sustancias tensoactivas (es decir, la intensificación de la atracción entre éstas) actúa análogamente a la disminución de la temperatura: se observa la disminución de la presión de condensación π_{cond} de las películas de vapor para el ensanchamiento de la zona de existencia de estados bifásicos e intermedios (véase la fig. II—20). La ionización de los grupos polares de las moléculas adsorbidas, por ejemplo, de los ácidos, siendo alcalina la reacción del agua sobre la cual está formada la película, por el contrario, intensifica la repulsión de los grupos polares y provoca el ensanchamiento de la región del estado gaseoso. Con frecuencia, resultan expandidas las películas formadas por compuestos no saturados (ácido oleico) y por compuestos con varios grupos polares diferentes en la cadena. Por el contrario, las moléculas de triglicéridos forman películas condensadas no expandidas en las cuales el área por molécula (66 Å^2) es igual al área triplicada por molécula de sustancia tensoactiva con una cadena alifática.

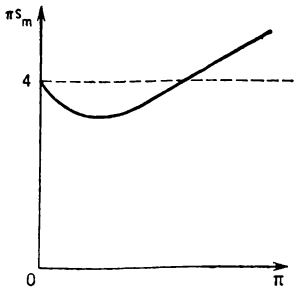


Fig. II—24. Isotermas πs_{mol} (π) cuando se tiene atracción y repulsión de las moléculas en la capa de adsorción

Para seguir más patentemente la influencia que la atracción de las cadenas carbonadas ejerce en la marcha de las curvas de dependencia πs_{mol} (π) representemos la isoterma de presión bidimensional (II—31) en la siguiente forma:

$$\pi s_{mol} = kT - \frac{a_s}{s_{mol}} + \left(\pi + \frac{a_s}{s_{mol}^2}\right) s_1 .$$

A presiones bidimensionales no muy altas y, respectivamente, para áreas no muy pequeñas por molécula en la capa de adsorción, la desviación del producto πs_{mol} respecto al valor de kT se debe, fundamentalmente, al sumando negativo $-a_s/s_{mol}$ que define la atracción: la curva πs_{mol} (π) se desvía hacia abajo del valor de kT = 4 (fig. II—24). Para las películas sometidas a una compresión más fuerte (valores más altos de π), cuando los valores de s_{mol} se aproximan a s_1, el último sumando positivo que corresponde a la «repulsión» puede llegar a ser lo suficientemente grande por su magnitud y, en este caso, el producto πs_{mol} resulta superior a kT (véase la fig. II—24).

Todo lo expuesto anteriormente se refiere, por excelencia, a las sustancias tensoactivas insolubles. Como ya se ha señalado, las sustancias tensoactivas solubles (con un grupo polar no fuerte) contienen una cadena carbonada de pequeña longitud, razón por la cual las interacciones moleculares de las cadenas como regla, son para estas sustancias de menor importancia. Sin embargo, con fines sinópticos, analicemos cómo puede variar el aspecto de las isotermas de adsorción y de la tensión superficial de semejantes sustancias tensoactivas durante la condensación bidimensional de las moléculas en la capa de adsorción.

De acuerdo con la ecuación de Gibbs, a la constancia de la presión bidimensional en el proceso de condensación, siendo variable el valor de la adsorción, corresponde el valor cons-

tante del potencial químico de la sustancia, análogamente a como durante la condensación en volumen el potencial químico no depende de la relación de las cantidades de líquido y de vapor. Por consiguiente, para las sustancias tensoactivas solubles susceptibles de condensarse en la capa superficial, el proceso de condensación superficial debe llevarse a cabo con cierto valor constante de la condensación en volumen c_{cond}, es decir, la condensación se manifiesta en la variación, a salto, de la adsorción desde cierta magnitud $\Gamma_{cond} = 1/s_{cond}N_A$ hasta el valor aproximadamente igual a la adsorción límite $\Gamma_{máx}$. En este caso, el tipo de dependencia de la adsorción respecto a la concentración está representado en la fig. II—25 por medio de curvas quebradas *3* y *4*.

La magnitud Ac_{conc} (concentración relativa o adimensional de saturación del vapor bidimensional) incrementa con el aumento de la temperatura y con la disminución de la longitud de la cadena de las moléculas de sustancias tensoactivas. Durante la formación de las capas de adsorción de tipo expandido líquido se observa una dependencia más aplanada $\Gamma(c)$ (fig. II—25 curva *2*).

De un modo menos notable la condensación bidimensional de las sustancias tensoactivas solubles influye en la isoterma de tensión superficial: de conformidad con la ecuación de Gibbs, al salto de adsorción a concentración constante c_{conc} debe corresponder el salto de la

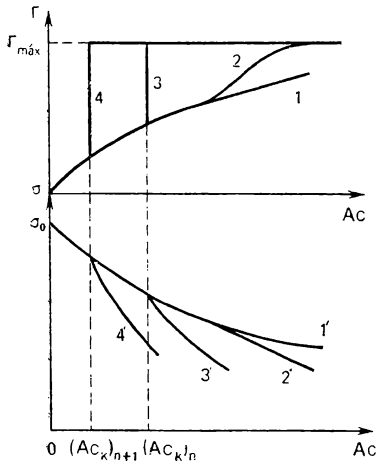


Fig. II—25. Isotermas de adsorción $\Gamma(c)$ y de tensión superficial $\sigma(c)$ para las sustancias tensoactivas solubles en volumen cuando se forman películas gaseosas (curvas *1* y *1'*), de tipo expandido líquido (curvas *2* y *2'*) y condensadas (curvas *3*, *3'*, *4* y *4'*)

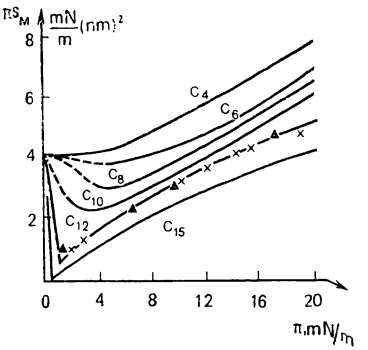


Fig. II—26. Isotermas $\pi s_{mol}(\pi)$ para las capas de adsorción de la serie de ácidos grasos obtenidas a base de mediciones de la presión bidimensional por el método de Langmuir (para C_{12}, C_{15}) y de mediciones de la tensión superficial (para $C_4 \ldots C_{12}$)

derivada $d\sigma/dc$, es decir, la quebradura de la curva $\sigma(c)$ (véase la fig. II—25). Durante la formación de las películas de tipo expandido líquido, cuando el incremento de la adsorción se efectúa paulatinamente, en la curva de dependencia $\sigma(c)$ en lugar de la quebradura aparece una inflexión (curva *2'*). Semejantes fenómenos se ponen de manifiesto para los ácidos carboxílicos con una cadena relativamente larga, pero que conservan todavía una solubilidad apreciable en agua, en particular, para el ácido láurico.

El ácido láurico tiene una solubilidad lo suficientemente alta como para poder realizar las mediciones de la variación de la tensión superficial con la concentración de la disolución; al mismo tiempo, su solubilidad y, lo que es lo principal, la velocidad de disolución son lo suficientemente bajas como para poder estudiar (con un trabajo rápido) las propiedades de las capas de adsorción que dicho ácido forma, valiéndose de la balanza de Langmuir. Esta circunstancia permitió a Frumkin realizar una comparación completa de la marcha de las curvas $\pi s_{mol}(\pi)$ para una misma sustancia, basándose en los datos obtenidos por ambos métodos, referentes a las sustancias solubles e insolubles. Como demuestran las curvas experimentales representadas en la fig. II—26 los dos mé-

todos proporcionan resultados bien coincidentes que concuerdan con los resultados de estudio de otros ácidos efectuado por estos dos métodos: para los ácidos que contienen más de 12 átomos de carbono, el método de Langmuir, y para los homólogos de cadena corta, utilizando la dependencia σ (c).

La buena concordancia de estas dos series de curvas puede considerarse como una demostración convincente del hecho de que las propiedades de las capas de adsorción de las sustancias tensoactivas solubles e insolubles son muy próximas y no están relacionadas directamente con la solubilidad de las moléculas de estas sustancias en el líquido subyacente.

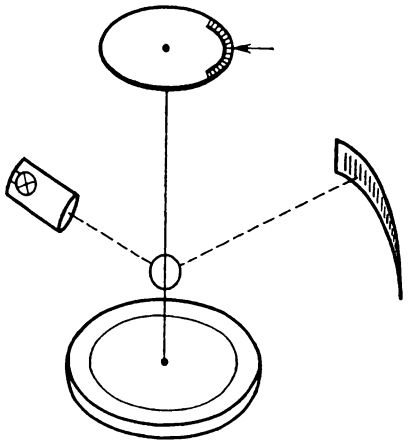


Fig. II—27. Esquema del aparato para el estudio de las propiedades mecánicas de las capas de adsorción

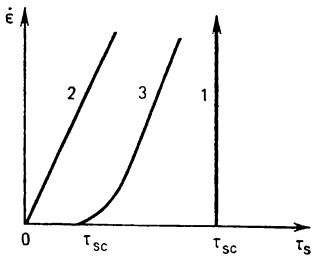


Fig. II—28. La dependencia $\dot{\varepsilon}$ (τ_s) para el comportamiento mecánico diferente de las capas de adsorción

A semejanza de las fases condensadas volumétricas las capas de adsorción poseen determinadas **propiedades mecánicas** que corresponden a su estado de fase [17]. Para el estudio de las propiedades mecánicas de las capas de adsorción puede utilizarse la metodología de suspensión de torsión [16] (fig. II—27). Sobre la superficie del agua cubierta de capa de adsorción se coloca un disco suspendido de un fino hilo elástico. El disco se dispone en el centro de una cubeta cilíndrica, o bien está cercado por un anillo, dejando un huelgo constante entre el disco y el anillo. Girando el limbo al que viene fijado el extremo superior del hilo (o girando la cubeta) se crea el esfuerzo prefijado en el borde del disco. El curso de la deformación que se descubre, en este caso, en la capa de adsorción, en el huelgo entre el anillo y el disco, se mide, por ejemplo, en una escala a la cual cae el punto luminoso proveniente del espejo fijado en el disco. También se puede hacer uso de otro régimen: hacer girar, con una velocidad constante prefijada, la cubeta (el anillo exterior) y por el ángulo de torsión del hilo medir el esfuerzo de dislocación que se engendra en la periferia del disco (véase el § 1 del capítulo XI).

Las investigaciones de las propiedades mecánicas de las capas de adsorción formadas por las moléculas de sustancias tensoactivas de diferente naturaleza demostraron que las capas de adsorción condensadas, en efecto, pueden encontrarse tanto en estado sólido, como en líquido. Las capas de adsorción sólidas (fig. II—28, curva *1*) no revelan deformaciones irreversibles hasta llegar a determinadas cargas límite τ_{sc}, después de lo cual tiene lugar su destrucción.

Cuando las capas de adsorción se encuentran en estado fluido, la dislocación ocurre para cualquier carga pequeña (fig. II—28, curva *2*); la velocidad de dislocación $\dot{\varepsilon}$ es proporcional al esfuerzo que actúa τ_s (al ángulo de torsión del hilo). Ello permite evaluar la viscosidad superficial de la capa de adsorción

que depende fuertemente de la naturaleza de la sustancia tensoactiva. Las capas de adsorción pueden acusar un comportamiento reológico más complicado (véase el capítulo XI), intermedio por su carácter entre el líquido y el sólido (véase la fig. II—28, curva *3*).

Como han demostrado las investigaciones de V. N. Izmáilova con colaboradores las propiedades reológicas de las capas de adsorción de sustancias tensoactivas macromoleculares tienen gran importancia en el aseguramiento de la estabilidad de los sistemas dispersos estabilizados por medio de tales capas (cápítulos VIII—X).

§ 3. Clasificación de las sustancias tensoactivas y el surtido moderno de sustancias tensoactivas sintéticas

La capacidad de las sustancias tensoactivas de modificar radicalmente sus propiedades durante la adsorción en la interfase, influyendo con ello en muchas propiedades importantes de los sistemas dispersos, se utiliza ampliamente en las más diversas ramas de la técnica y en numerosos procesos tecnológicos. En este caso, el influjo ejercido por las sustancias tensoactivas puede ser muy diferente de acuerdo con la naturaleza química y la estructura de las fases colindantes y de las moléculas de dichas sustancias, así como en dependencia de las condiciones de su aplicación. Según Rebínder [4, 18] se pueden destacar cuatro grupos de sustancias tensoactivas, guiándose por el mecanismo físico-químico de su acción sobre la interfase y el sistema disperso en su totalidad. Daremos una sucinta característica preliminar a estos grupos fundamentales; una explicación más detallada de estos mecanismos se expondrá en los correspondientes párrafos de los capítulos posteriores de este libro.

I. Sustancias tensoactivas tan sólo (o preferentemente) en la divisoria agua—aire. A éstas pertenecen, por ejemplo, los homólogos medios y superiores —examinados en los puntos 2.1, 2.2 y, parcialmente, 2.3— de los alcoholes y ácidos alifáticos, como asimismo distintas sustancias naturales más complejas. Las sustancias tensoactivas de este grupo son humectantes de acción moderada, a costa de la disminución de la tensión superficial del agua en el límite con el aire (véase el § 3 del capítulo III); también se pueden utilizar como agentes espumígenos, particularmente, para la formación de espumas poco estables (en la flotación). Algunas sustancias intensamente tensoactivas de este grupo (alcoholes octílico, isoamílico, etc.) se emplean también como extintores de espuma (véase el § 2 del capítulo X).

II. Sustancias diversas por su naturaleza y tensoactivas en diferentes superficies de separación de las fases condensadas (sólido—líquido, líquido—líquido). Las sustancias tensoactivas de este grupo, en las condiciones de una fuerte disminución de σ en el límite interfacial, contribuyen al desarrollo de nuevas interfases en los procesos de destrucción, dispersión y elaboración de los sólidos (véanse los capítulos IV y XI) y en los de emulsificación de los líquidos. Semejantes sustancias tensoactivas pueden unificarse por su acción bajo el nombre común de **agentes dispersantes**. Las sustancias pertenecientes a este grupo de sustancias tensoactivas permiten también gobernar la **humectación selectiva** (véase el § 3 del capítulo III).

Para las moléculas de sustancias tensoactivas de estos dos grupos es característica la ausencia de la capacidad de formar estructuras espaciales semejantes a los geles tanto en los interiores de las fases, como en las superficies de su separación.

III. Sustancias tensoactivas que poseen la capacidad de formar estructuras semejantes a los geles (es decir, en cierta medida, semejantes a sólidos, véase el § 5 del capítulo IX) en las capas de adsorción y en los volúmenes de las fases. Siendo así, en algunos casos, las sustancias tensoactivas pertenecientes a este grupo pueden también carecer de alta actividad superficial. La mayoría de las sustancias tensoactivas de este grupo son macromoleculares, naturales o sintéticas, preferentemente de estructura compleja y con un número grande de grupos polares (proteínas, glucósidos, derivados de la celulosa, alcohol polivinílico, etc.). Estas sustancias se emplean como **estabilizadores** con alto grado de eficacia de los sistemas dispersos moderadamente concentrados de distinta naturaleza: espumas, emulsiones, suspensiones. Las sustancias tensoactivas de este grupo pueden intervenir como **plastificantes** de las dispersiones altamente concentradas (pastas). El mecanismo de acción de estas sustancias se analiza en los capítulos IX—XI.

IV. Sustancias tensoactivas que poseen la acción detergente. Éstas aúnan las funciones de los tres grupos anteriores de sustancias tensoactivas y, además, son capaces de formarse espontáneamente en el seno de la fase líquida de las partículas coloidales termodinámicamente estables (**formación de micelas** en las disoluciones de sustancias tensoactivas; véase el capítulo VIII) y de incluir las partículas que se lavan en los núcleos de las micelas (**solubilización**; véase ibid.). Aquí entran diferentes sustancias tensoactivas aniónicas, catiónicas y no iónógenas entre las mencionadas posteriormente en este párrafo.

Por la estructura química las sustancias tensoactivas pueden dividirse en dos grandes clases. Por una parte, son sustancias tensoactivas orgánicas con moléculas difílicas, que son universalmente tensoactivas en la mayoría de los límites interfaciales (como es natural, por debajo del punto de su descomposición), pero que aseguran, de ordinario, tan sólo una disminución relativamente pequeña de σ (en 30...40 mJ/m^2). Por otra parte son las más diversas sustancias, en primer término, inorgánicas que acusan una actividad superficial selectiva, pero, con frecuencia, muy alta respecto a la concreta superficie de separación dada, o sea, se trata de sustancias capaces de originar aquí una disminución sumamente brusca de σ(metales fácilmente fusibles con respecto a determinados metales con el punto de fusión más alto, el agua con respecto a una serie de sales, etc.).

Un lugar especial lo ocupan las sustancias tensoactivas organosilícicas y otras organometálicas que poseen elevada estabilidad térmica y otras propiedades que dan la posibilidad de utilizarlas en condiciones extremas (temperaturas y presiones altas, medios agresivos). Un lugar importante en el surtido moderno de las sustancias tensoactivas lo comienzan a ocupar los compuestos con radicales fluorados (incluyendo los perfluorados) aptos para una disminución más fuerte de σ que las sustancias tensoactivas ordinarias con radicales de hidrocarburos hidrófobos.

Se sobreentiende que la clasificación de las sustancias tensoactivas puede abordarse desde diferentes puntos de vista, y su subdivisión en cuatro grupos, que acabamos de exponer, basándonos en su mecanismo de acción no es exhaustiva (pueden convergerse, así como revelarse conjuntamente). Cabe señalar que semejante división está formulada, de principio, para las sustancias tensoactivas ordinarias; al mismo tiempo, puede extenderse, en cierto grado, también a otras sustancias, en particular, esto se refiere a los representantes del grupo II los agentes dispersantes (véase el § 4 del capítulo XI).

La descripción de las propiedades y de las aplicaciones de las sustancias tensoactivas en diferentes ramas de la industria, agricultura, medicina, etc., al igual que los datos acerca de la materia prima, la síntesis y la producción de dichas sustancias pueden encontrarse en los correspondientes manuales y publicaciones

monográficas [17, 19—23]. En la parte final de este capítulo expondremos brevemente los datos acerca del surtido moderno de sustancias tensoactivas.

La producción de las sustancias tensoactivas (entre las cuales el papel primordial pertenece a las que forman micelas) es, en la actualidad, una rama de industria química en rápido desarrollo. En el período de 1965 a 1979 la producción mundial de sustancias tensoactivas más que se duplicó superando 6 millones de toneladas anualmente; el incremento anual constituye ahora cerca de 10%. También es bastante amplio el surtido de estas sustancias que incluye hasta medio millar de nombres comerciales. Según los datos estadísticos de que disponemos las sustancias tensoactivas se utilizan en unas cien ramas de producción, encontrando de 3500 a 4000 aplicaciones diferentes. En los países altamente desarrollados (EE.UU., Japón) la parte perteneciente a las sustancias tensoactivas empleadas en la industria constituye de 50 a 60%, aumentando incesantemente; en los Estados Unidos el efecto económico anual por el empleo de las sustancias tensoactivas llega a 4 mil millones de dólares.

Entre los principales consumidores de sustancias tensoactivas un papel importante pertenece, en particular, a las industrias minera y transformadora (durante la extracción del petróleo, el enriquecimiento por flotación, etc.), a la de elaboración de los metales y al transporte (lubricantes y líquidos lubricantes y refrigerantes), a la industria textil (las llamadas «sustancias textiles auxiliares», es decir, sustancias tensoactivas utilizadas prácticamente en todas las etapas de producción de las telas), a la industria de la construcción (aditivos de alta eficacia para hormigón de cemento, hormigón asfáltico, etc.), a la industria de materiales polímeros y recubrimientos de pinturas y barnices (aditivos plastificantes, activadores de los rellenos), a la industria alimenticia y médica, a la perfumería, a las artes gráficas, a la extensión de incendios (obtención de espumas estables ricas) y a muchas otras ramas. Está claro que como una de las principales orientaciones queda la utilización de las sustancias tensoactivas en los detergentes sintéticos tanto de uso doméstico, como técnico.

Actualmente, tenemos las siguientes clases principales de sustancias tensoactivas orgánicas sintéticas: alquilbencenosulfonatos, alquilsulfatos (constituyen la base de los detergentes sintéticos), olefinsulfonatos, sustancias tensoactivas oxietiladas, copolímeros en bloques y bases de amonio cuaternarias.

Las características fundamentales que determinan la escala de producción de unas u otras sustancias tensoactivas, además de sus propiedades físico-químicas, son su precio, la existencia de las fuentes de materia prima y falta de nocividad ecológica la cual se caracteriza, en primer lugar, por la capacidad de *descomposición biológica*, o sea, el tiempo en que la concentración de las sustancias tensoactivas disminuye un número determinado de veces. Hoy en día ha adquirido gran actualidad el problema de la síntesis de sustancias tensoactivas bien descomponibles biológicamente, en particular, debido a que al concentrarse en las capas de adsorción en la superficie de los depósitos de agua las sustancias tensoactivas cambian el habitat de diferentes organismos, o por ejemplo, a causa de la variación de los procesos de intercambio de oxígeno; un considerable peligro ecológico lo representa la formación de espuma estable durante la adsorción de las sustancias tensoactivas en la superficie del agua, en los filtros de depuración etc. [1]).

---

[1]) Una comparación sumamente convencional, pero patente, da la posibilidad de percibir el papel que pueden desempeñar las sustancias tensoactivas producidas actualmente en todo el mundo durante su distribución en las capas de adsorción: siendo la masa molecular media de las sustancias tensoactivas igual a 200, aproximademente, 6 millones de toneladas distribuidas uniformemente por la superficie del globo terráqueo son capaces de cubrirla con diez capas monomoleculares, aproximadamente.

Se ha notado que la mayor velocidad de descomposición biológica la poseen las sustancias tensoactivas con cadena carbonada lineal, mientras que las sustancias tensoactivas con radicales aromáticos y ramificados alifáticos, en particular, con átomos de carbono cuaternarios, se someten mal a la acción de los microorganismos. Por esta razón, la utilización de la materia prima parafínica para la síntesis de las sustancias tensoactivas con cadena lineal representa un importante aspecto ecológico de la producción y la aplicación de estas sustancias [24, 25].

Por su naturaleza química las sustancias tensoactivas orgánicas de estructura difílica se dividen en aniónicas, catiónicas, no ionógenas y en anfólitos [26, 27]. Entre las sustancias tensoactivas producidas en el mundo la posición dominante la ocupan las aniónicas que son las más baratas y lo suficientemente universales; la parte que les corresponde constituye no menos del 60% de la producción mundial; las sustancias tensoactivas no ionógenas constituyen hasta 30%; las catiónicas, cerca del 10%; y la parte de sustancias tensoactivas que son anfólitos sintéticos constituye tan sólo fracciones del uno por ciento.

I. *Sustancias tensoactivas aniónicas.* Son compuestos orgánicos los cuales, durante su disociación en agua, forman un anión con el radical hidrocarbonado grande que es el portador de la actividad superficial; en este caso el catión no es tensoactivo en la divisoria agua — aire. Entre las sustancias tensoactivas aniónicas se cuentan los siguientes compuestos.

A. **Sales de ácidos carboxílicos** (jabones) [1]) de fórmula general $RCOO^-Me^+$, donde R es el radical orgánico C_8 — C_{20}, y Me^+ corresponde a Na^+ (en los jabones sólidos), K^+ (en los jabones líquidos) o NH_4^+. Semejantes sustancias tensoactivas se distinguen por una tecnología bastante sencilla de su obtención (por consiguiente, un precio relativamente bajo) y, lo que es de suma importancia, por la plena capacidad de descomposición biológica. Sin embargo, los jabones a base de ácidos carboxílicos poseen buena acción detergente solamente en un medio alcalino; en cambio, en un medio ácido (debido a la formación de ácidos grasos poco solubles), así como en agua dura (a causa de la formación de sales cálcicas y magnésicas insolubles) el poder detergente de estas sustancias tensoactivas es bajo.

Durante un largo período de materia prima principal para su obtención sirvieron grasas naturales: ésteres de glicerina y de diferentes ácidos grasos, por cuya saponificación, precisamente, se obtenían los jabones de ácidos carboxílicos. La necesidad de consumo enorme de la valiosa materia prima alimenticia requirió el fomento de la producción de ácidos grasos sintéticos. Actualmente, los ácidos grasos sintéticos de estructura normal que contienen de 10 a 20 átomos de carbono en la molécula se obtienen por una serie de métodos (véase más tarde) y se emplean ampliamente en la producción de sustancias tensoactivas.

B. **Alquilarilsulfonatos** (con mayor frecuencia, alquilbencenosulfonatos), o sea, sales de ácidos sulfónicos aromáticos de fórmula general $RArSo_3^-Me^+$, son los más baratos y fácilmente accesibles entre las sustancias tensoactivas sintéticas. Constituyen cerca del 70% de todas las sustancias tensoactivas aniónicas que se producen (más de 100 denominaciones). La presencia en su molécula del anión de ácido fuerte asegura la disociación y, en correspondencia, también una

---

[1]) Las sales cálcicas, magnéticas y alumínicas de ácidos grasos, insolubles en agua, pero sí solubles en hidrocarburos, se utilizan como componentes de materias lubricantes en las cuales el medio de dispersión es el aceite.

Una función importante en la naturaleza la desempeñan los diferentes derivados de ácidos orgánicos más complejos, por ejemplo, de los ácidos cólicos que entran en la composición de la hiel, de los ácidos húmicos del suelo, etc.

buena acción detergente de tales sustancias tanto en el medio alcalino, como en el ácido, así como en el agua dura.

Habitualmente, los alquilbencenosulfonatos se obtienen por alquilación del benceno con cloroalcanos u olefinas con la subsiguiente sulfonación y neutralización. Antes de 1964, de materia prima alifática principal sirvió el llamado tetrámero del propileno, la mezcla de olefinas isómeras C_{10} — C_{15} que comprende muchos compuestos de cadena ramificada. El tetrapropilenbencenosulfonato de sodio obtenido a partir de esta materia prima, que se producía en Alemania ya durante la primera guerra mundial, debido a su extremadamente mala capacidad de descomposición biológica (fig. II—29, curva *1*), en la actualidad está prohibido a la aplicación en la mayoría de los países desarrollados del mundo, y su producción, en la práctica, se ha suspendido.

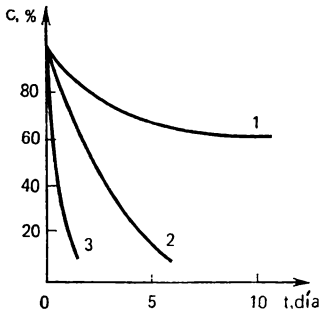


Fig. II—29. Cinética de biodegradación de las sustancias tensoactivas: *1*, tetrapropilenbencenosulfonato de sodio; *2*, alquilbencenosulfonatos lineales; *3*, alquilsulfatos lineales

En relación con ello, cobró desarrollo la producción de alquilbencenosulfonatos con estructura lineal del radical alquilo. Es inherente a estos compuestos la capacidad de descomponerse más rápidamente en la biosfera (véase la fig. II—29, curva *2*). En este caso, de materia prima para la alquilación del benceno sirven las parafinas normales que se extraen, en particular, a partir de las fracciones de petróleo con bajo punto de ebullición (fracciones de queroseno).

A este grupo de sustancias tensoactivas pertenecen también los propil y butilnaftalenosulfonatos de sodio (los llamados «nekal»).

C. **Alquilsulfatos**, o sea, sales de éteres del ácido sulfúrico; su fórmula general es $ROSO_3^-Me^+$ (de ordinario, R corresponde a C_{10} — C_{18}). Las sustancias tensoactivas de este grupo tienen muy buenas perspectivas desde el punto de vista ecológico (véase la fig. II—29, la curva *3*), pero resultan más caras que los alquilarilsulfonatos. Estos compuestos pueden obtenerse tanto a partir de alcoholes alifáticos (grasos) superiores por medio de sulfoeterificación con la subsiguiente neutralización, como a partir de olefinas de cadena larga mediante la unión directa del ácido sulfúrico por el doble enlace y la subsiguiente neutralización.

D. Los **alquilsulfonatos** — $RSO_3^-Me^+$ (de ordinario, R corresponde a C_{10} — C_{20}) — es un grupo prometedor de sustancias tensoactivas que poseen buena acción detergente en las condiciones de diferentes pH y en agua dura, presentando, además, una buena capacidad de descomposición biológica. Se obtienen por sulfocloración o sulfooxidación de las parafinas superiores con la subsiguiente neutralización. Entre las sustancias tensoactivas aniónicas que poseen buenas perspectivas se deben nombrar también los olefinsulfonatos.

A las sustancias tensoactivas aniónicas pertenecen también aquellas cuyas moléculas contienen otros tipos de grupos aniónicos: fosfatos, sales de éteres parciales de ácido fosfórico; diferentes sales de ácidos tiosulfónicos; xantogenatos; tiofosfatos, etc.

Las sustancias tensoactivas aniónicas se utilizan como humectantes, emulsificadores, componentes principales de los detergentes y como agentes espumígenos; entre las sustancias tensoactivas son los principales formadores

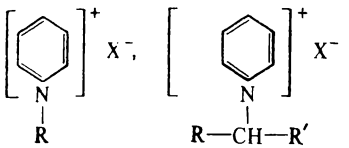
de micelas (véase el capítulo VIII) con el máximo volumen de producción y surtido. Las sustancias tensoactivas aniónicas manifiestan sus propiedades de modo más activo en los medios alcalinos, aunque también pueden utilizarse en los medios ácidos, por ejemplo, al tratar los metales con ácidos para quitar la película de óxido.

II. *Las sustancias tensoactivas catiónicas* se disocian en agua con la formación de catión orgánico desarrollado que interviene como portador de la actividad superficial. A estas sustancias pertenecen las aminas alifáticas y aromáticas (primarias, secundarias y terciarias) y sus sales, las bases amónicas tetrasustituidas, los derivados de la piridina, etc.

Las aminas grasas pueden obtenerse a partir de haluros de alquilo como resultado de la reacción con amoníaco (o con aminas inferiores), a partir de ácidos grasos o de sus derivados: amidas y sales de amonio, así como por amonólisis de alcoholes grasos (alifáticos). Las aminas se disocian y acusan actividad superficial preferentemente en los medios ácidos; los homólogos superiores, por ejemplo, la octodecilamina, son insolubles en agua, pero se presentan como sustancias tensoactivas solubles en aceites.

Las sales de bases amónicas cuaternarias $[RN(R')_3]^+X^-$ (donde R corresponde a C_{12} — C_{18}; R', CH_3, C_2H_5, y X^- corresponde a Cl^- y Br^-) se obtienen durante la reacción de las aminas superiores de la serie alifática con los haluros de alquilo, así como de los haluros de alquilo de cadena larga con las aminas terciarias inferiores.

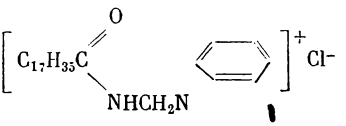
Las sales de las bases piridínicas



se obtienen durante la interacción de la piridina con los haluros de alquilo.

Las sales de las bases amónicas tetrasustituidas y piridínicas son solubles tanto en los medios ácidos, como en los alcalinos. Cuando la longitud del radical hidrocarbonado es de C_{12} a C_{18}, éstas pueden poseer alta acción bactericida.

La aplicación de las sustancias tensoactivas catiónicas en los detergentes sintéticos está por ahora limitada, debido a su costo relativamente alto; estas sustancias se utilizan como inhibidores de la corrosión, reactivos de flotación y medios bactericidas, desinfectantes y fungicidas. Las sales de las bases piridínicas se emplean en la industria textil como fijadores en la tintorería, así como para el acabado de las telas fabricadas. Así, por ejemplo, durante el tratamiento de las telas para impartirles la capacidad de no mojarse por el agua se utiliza «zelán»



que se descompone durante el tratamiento térmico dando lugar a la formación de compuestos hidrófobos insolubles en agua.

III. *Las sustancias tensoactivas anfóteras* (*anfólitos*) son compuestos cuyas moléculas contienen ambos tipos de grupos: el ácido (las más de las veces, carboxílico) y el básico (habitualmente, el grupo amino con distintos grados de sustitución). En dependencia del pH del medio éstas acusan las propiedades

tanto de sustancias tensoactivas catiónicas (para pH < 4), como de aniónicas (para pH de 9 a 12). Con un pH de 4 a 9 pueden comportarse como compuestos no ionógenos (véase más tarde). A este tipo de sustancias tensoactivas pertenecen muchas sustancias naturales, incluyendo todos los aminoácidos y las proteínas. De ejemplo de sustancias análogas sintéticas pueden servir alquilaminoácidos: ácido cetilaminoacético $C_{16}H_{33}MH - CH_2COOH$ y otros. La producción de semejantes sustancias es bastante complicada y costosa, y por ahora no han llegado a obtener una amplia difusión como sustancias tensoactivas.

IV. *Las sustancias tensoactivas no ionógenas* son compuestos solubles tanto en el medio ácido, como en el alcalino que no se disocian en agua. Por regla general, son **productos de adición del óxido de etileno** a las sustancias con radicales hidrocarbonados desarrollados, a saber:

alcoholes grasos primarios y secundarios oxietilados

$$RO(CH_2CH_2O)_nH, \quad \begin{matrix} R \diagdown \\ \\ R' \diagup \end{matrix} CHO(CH_2CH_2O)_nH$$

éteres de polietilenglicol de ácidos grasos

$$RCOO(CH_2CH_2O)_nH$$

alquilfenoles oxietilados

$$RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$$

(aquí R, de ordinario, corresponde a $C_8 - C_9$, y n es el número medio de grupos oxietilo). A la oxietilación también pueden someterse las sulfamidas, los éteres de ácido fosfórico y otros compuestos.

Los alcoholes grasos oxietilados se descomponen con facilidad en la biosfera; a diferencia de éstos, la capacidad de descomposición biológica de los alquilfenoles oxietilados es mala, incluso en el caso de utilizar radicales alquilo de cadena recta.

Las sustancias tensoactivas no ionógenas se emplean en la industria textil y en otras ramas industriales. Actualmente, el amplio uso de las sustancias tensoactivas oxietiladas está relacionado con el aumento de la extracción del petróleo: estas sustancias se introducen en las disoluciones bombeadas en los pozos durante la llamada inundación fuera del campo y contribuyen a desplazar el petróleo desde el estrato al pozo de extracción (véase más detalladamente en el § 4 del capítulo III).

Entre las sustancias tensoactivas no ionógenas tienen buenas perspectivas los llamados «**pluroniks**», o «proxanoles» o sea, polímeros en bloques del óxido de etileno y del óxido de propileno con la masa molecular de 1000 a 5000, cuya solubilidad y actividad superficial vienen determinadas por la relación de las longitudes de las cadenas polioxipropilénica (vehículo de la hidrofobia) y la polioxietilénica (vehículo de la hidrofilia).

Como componentes de medios detergentes las sustancias tensoactivas no ionógenas no son inferiores a los jabones de alta calidad y se aplican con el mismo éxito en las aguas duras y blandas, tanto en neutras, como en ácidas y alcalinas. Habitualmente, poseen baja capacidad espumígena y pueden utilizarse como extintores de espuma. La posibilidad de regular sus propiedades variando la cantidad de eslabones oxietilénicos, a la par de su bajo precio de costo predeterminan su amplia producción y empleo.

A las sustancias tensoactivas no ionógenas pertenecen también los glicéridos, los glucósidos, los sacáridos, etc. Los mono y diéteres de los ácidos grasos de cadena larga y de los alcoholes poliatómicos son sustancias tensoactivas solubles en aceites. La sulfoeterificación y la subsiguiente neutralización de estas sustancias permite obtener sustancias tensoactivas solubles en agua.

Muchos compuestos de este grupo de sustancias tensoactivas, por ejemplo, los éteres de sacarosa, carecen, absolutamente, de toxicidad, no tienen olor ni sabor y se utilizan, con éxito, en la industria alimenticia, en la medicina y en la perfumería.

Por cuanto en el desarrollo de la producción de sustancias tensoactivas tienen importancia los recursos de materia prima y semimateria prima nos detendremos brevemente en este problema. Como se ha advertido de lo expuesto con anterioridad un papel primordial en la calidad de los productos semiacabados lo desempeñan las parafinas normales, el óxido de etileno, los ácidos grasos sintéticos y los alcoholes grasos superiores.

Entre los métodos principales de obtención de los ácidos grasos sintéticos, a la par de oxidación de las parafinas, debe mencionarse el método sumamente prometedor de hidrocarboxilación de las olefinas (olefinas α, olefinas lineales). La obtención de los alcoholes grasos superiores se realiza por la síntesis alumoorgánica y por la hidrogenación directa de los ácidos grasos sintéticos, así como por oxo-síntesis (a base de las olefinas lineales).

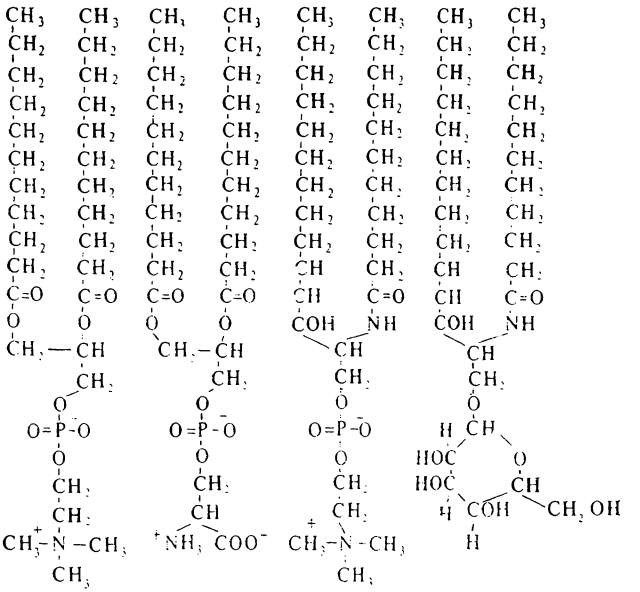


Fig. II—30. Algunos lípidos: *1*, fosfatidilcolina (lecitina, glicerofosfolípido); *2*, fosfatidilserina (glicerofosfolípido); *3*, esfingogomielina (esfingofosfolípido); *4*, cerebrósido (esfingoglicolípido)

Las olefinas lineales, a su vez, se obtienen por deshidrogenación de las parafinas líquidas y por el craqueo de la parafina sólida. Entre los caminos de obtención de las olefinas α debe destacarse la oligomerización, de baja y de alta temperatura, del etileno. Las parafinas líquidas pueden obtenerse por separación a partir de las fracciones de petróleo correspondientes con la ayuda de zeolitas, así como por desparafinación carbamídica.

A las sustancias tensoactivas naturales pertenecen diversas sustancias biológicamente activas entre las cuales son de especial importancia para la viabilidad de los organismos los lípidos y las proteínas, así como los ácidos cólicos que entran en la composición de la bilis.

Los lípidos son éteres de glicerina o de esfingosina (alcohol amínico de cadena larga) y de ácidos grasos (saturados y no saturados) que contienen principalmente radicales hidrocarbonados C_{12} . . . C_{18}. La mayoría de los lípidos tienen en la molécula dos de estas cadenas hidrófobas. Las partes polares pueden incluir distintos grupos químicos: ésteres (mono, di y triglicéridos), radicales de ácido fosfórico (fosfolípidos), así como radicales de carbohidratos (en un grupo grande de glucolípidos); en la fig. II–30 se dan las fórmulas estructurales de algunos lípidos —los más difundidos— de diferentes clases. En el organismo, los lípidos

forman el constituyente principal de tales estructuras biológicas como membranas celulares, por regla general, junto con las proteínas (véase el capítulo X, § 3).

La actividad superficial de las proteínas, al igual que muchas de sus funciones, depende de la llamada estructura terciaria de las moléculas proteínicas, o sea, de la forma de los glóbulos que viene condicionada por el empaquetamiento espacial de sus cadenas polipeptídicas. Esta estructura terciaria del glóbulo depende, a su vez, de la estructura primaria: de la secuencia de los aminoácidos en la molécula que se determina por el aparato genético de la célula. La superficie del glóbulo proteínico reviste carácter mosaico, es decir, comprende porciones polares y no polares; en este caso, la parte perteneciente a unas y a otras es, aproximadamente, igual, lo que es característico para todas las proteínas, incluyendo las de membrana.

En la interfase la proteína se adsorbe, habitualmente, en forma globular, con la particularidad de que en una serie de casos pueden tener lugar las variaciones de la conformación de las macromoléculas en la capa de adsorción. La adsorción de las moléculas proteínicas en una medida considerable reviste carácter irreversible, circunstancia que dificulta su descripción mediante la ecuación de Gibbs.

Bibliografía

1. Guerásimov Ya.I. Curso de química física. Mir, Moscú, 1985.
2. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. Fridrihsberg D.A. Curso de química coloidal (en ruso)
3. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Химия, 1967. Rusanov A.I. Equilibrios de fase y fenómenos superficiales (en ruso)
4. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия, Избранные труды. М.: Наука, 1978. Rebinder P.A. Fenómenos superficiales en sistemas dispersos. Química coloidal (en ruso)
5. Киселев А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. Kiseliov A.V. Interacciones moleculares en la adsorción y cromatografía (en ruso)
6. Лопаткин А. А. Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ, 1983. Lopatkin A.A. Fundamentos teóricos de la adsorción física (en ruso)
7. Кольцов Н. В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. Koltzov N.V. Fundamentos de la técnica de adsorción (en ruso)
8. Adsorption from Solutions at the Solid/Liquid Interface. Ed by G.D. Parfitt, C.H. Rochester. Acad. Press, London—New-York, 1983.
9. Adam N.K. The Physics and Chemistry of Surfaces. Oxford Univ. Press London, 1941.
10. Gaines G.L. Yr. Insoluble Monolayers at Liquid — Gas Interfaces, Interscience, New York, 1966.
11. Monolayer. Ed by E.D. Goddard Adw. in Chemistry Series N° 144, Amer Chem. Soc. Washington, 1975.
12. Adamson A.W. Physical Chemistry of Surfaces, Wileg. New-York, 1976.
13. Tanford C. The Hydrophobic Effect. Wiley-Interscience, New-York, 1980.
14. Lehninger A.L. Principles of Biochemistry. Worth Publishers Ino 1982.
15. Структура и стабильность биологических молекул. Под ред. Волькенштейна. М.: Наука, 1973. Estructura y estabilidad de las moléculas biológicas. Red. Volkenshtein (en ruso)
16. Измайлова В. Н., Ребиндер П. А. Структурообразование в белковых системах. М.: Наука, 1974. Izmailova V.N., Rebinder P.A. Formación de estructura en los sistemas proteínicos (en ruso).
17. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Справочник. Под ред. А. А. Абрамзона и Е. Д. Щукина. Л.: Химия, 1984. Fenómenos superficiales y sustancias tensoactivas. Prontuario. (en ruso)
18. Щукин Е. Д. Вестник АН СССР, 1978, № 5, с. 78—95. Schukin E.D. Vestnik AN SSSR (en ruso)
19. Поверхностно-активные вещества. Справочник. Под ред. А.А. Абрамзона и Г.М. Гаевского. Л.: Химия, 1979. Sustancias tensoastivas. Prontuario. Red. Abramzon A.A. y Gaevski G.M. (en ruso)
20. Schwarz A.M., Perry J.W., Berch J. Surface Active Ayents and Detergents, Interscience New-York, 1958.
21. Шехтер Ю. Н., Крейн С. Э., Тетерин Л. Н. Поверхностно-активные вещества М.: Химия, 1978. Shehter Yu.N., Krein C. E., Teterin L.N. Sustancias tensoactivas (en ruso)
22. Stuche H. Tensid-Taschenbuch München, Carl Hanser, 1981.
23. Ash M., Ash I. Encyclopedia of Surfactunts. Chem. publ. Co. New-York, 1980.

24. Русанов А. И., Левичев С. А., Жаров В. Г. Поверхностное разделение веществ: теория и методы. Л.: Химия, 1981.
Rusanov A.I., Levichev S.A., Zhárov V.G. Separación superficial de las sustancias: teoría y métodos (en ruso)
25. Качановский А. М., Клименко Н. А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод. Киев: Наукова Думка, 1978. Kachanovski A.M., Klimenko N.A. Fundamentos físico-químicos de extracción de las sustancias tensoactivas a partir de las disoluciones acuosas y aguas residuales (en ruso)
26. Surfactants series. Ed. by M.J. Sdick, F.M. Fowkes v. 1—5. M. Dekker New-York 1966.
27. Attwood D. Florence A.T., Surfactants Systems. Chapman and Hull. London—New York, 1985.

Capítulo III

INTERFASES CONDENSADAS. FENOMENOS DE HUMECTACION

Las regularidades de los fenómenos superficiales examinadas en los capítulos anteriores, características para los sistemas uni y bicomponentes en los límites de separación de las fases condensadas con el vapor propio (o con el aire) son aplicables, en muchos aspectos, también a los límites de separación entre dos fases condensadas: dos líquidos; líquido y fase sólida o dos fases sólidas. Al mismo tiempo, estos límites presentan también una serie de peculiaridades relacionadas, ante todo, con el hecho de que las interacciones moleculares en éstos resultan parcialmente compensadas, con la particularidad de que el grado de saturación de las fuerzas superficiales viene determinado por la proximidad de la naturaleza molecular de las fases en contacto. La adsorción de las sustancias tensoactivas en semejantes superficies interfaciales puede rebajar muy fuertemente su energía superficial, circunstancia que tiene el valor de principio en relación con la función que las sustancias tensoactivas desempeñan en la formación y la destrucción de los sistemas dispersos y que se analiza en los capítulos IV y VII—X.

La intensidad de las interacciones moleculares en los límites de separación de las fases condensadas es uno de los factores principales que determinan las condiciones de humectación (mojadura) y esparcimiento, de los procesos que forman la base de un gran número de importantes aplicaciones tecnológicas, por ejemplo, del enriquecimiento por flotación y de separación de los minerales. La posibilidad de cambiar las propiedades de las superficies interfaciales durante la introducción de sustancias tensoactivas permite gobernar finamente estos procesos.

§ 1. Límites de separación entre las fases condensadas en sistemas bicomponentes

Durante la descripción de los fenómenos de adsorción en el límite de separación entre el líquido bicomponente y el vapor (o el aire) la atención principal se ha prestado a la influencia que la composición de la fase líquida ejerce en las propiedades de su superficie y en la estructura de la capa de adsorción. Hablando en general, en este caso no se ha tomado en consideración el hecho de que en el sistema bicomponente disolución — vapor en equilibrio con ésta (en ausencia de aire) a la variación de la composición de la disolución le corresponde la variación de la presión del vapor, es decir, de la presión total en el sistema. Semejante enfoque simplificado aplicado al límite de separación entre la disolución y el vapor resulta plenamente justificado si la variación de la presión de vapor sobre la disolución no es grande y no ejerce una influencia notable en las propiedades de la superficie de separación de las fases. La presencia en el sistema de aire o de otro gas no susceptible de adsorción en la práctica tampoco influye

en las propiedades de la superficie; esta circunstancia ofrece la posibilidad de comparar las propiedades de las disoluciones distintas por su composición a la misma presión externa, considerando el sistema tricomponente disolvente—soluto —aire como bicomponente.

A diferencia de ello, en los sistemas bicomponentes que contienen dos fases condensadas (dos líquidos, líquido y fase sólida o dos fases sólidas), en las condiciones de equilibrio, a presión y temperatura constantes, las composiciones de las fases en contacto recíprocamente saturadas están determinadas de modo estricto y corresponden a los diagramas de estado de los respectivos sistemas. La influencia de **la presión** sobre las condiciones de equilibrio de los sistemas que incluyen sólo fases condensadas y sobre las propiedades de las superficies de separación en tales sistemas se hace perceptible únicamente a presiones altas y no se tomará en consideración.

De este modo, como parámetro variable principal durante el estudio del límite de separación entre las fases condensadas en los sistemas bicomponentes interviene **la temperatura**, lo que, en cierto sentido, acerca semejantes límites de separación de las fases con la superficie líquido — vapor (o sólido — vapor) en el sistema unicomponente. Siguiendo aproximadamente el mismo camino que el elegido en los § 1 y 2 del capítulo I, analicemos la naturaleza de la dependencia de la temperatura de la tensión superficial de los límites de separación entre las fases condensadas, así como la relación entre la tensión superficial y el carácter de las interacciones moleculares de los componentes en la superficie interfacial (en la interfase).

Una diferencia importante entre los límites de separación de las fases condensadas y la superficie líquido — vapor en un sistema unicomponente consiste en que en los sistemas bicomponentes la derivada de la tensión superficial de la superficie interfacial respecto a la temperatura puede ser tanto positiva, como negativa y hasta cambiar de signo durante la variación de la temperatura. De modo aproximado, se puede considerar que, al igual que en un sistema unicomponente, la magnitud $-d\sigma/dT = \eta$ representa la condensación de la entropía en la superficie de ruptura; correspondientemente, para el límite de separación de las fases condensadas la condensación de la entropía en la superficie, en dependencia de la naturaleza química de las fases en contacto y de la temperatura puede ser no solamente positiva (como en los sistemas unicomponentes), sino también negativa. Este factor se manifiesta de modo especialmente característico para los límites de separación entre dos disoluciones líquidas mutuamente saturadas.

Como se conoce, en el sistema bicomponente líquido — líquido, a diferencia del sistema líquido — vapor, puede existir no sólo la temperatura crítica superior, sino también la inferior. Respectivamente, se diferencian sistemas con la temperatura crítica superior (del tipo agua — fenol), con la temperatura crítica inferior (agua — etilamina) y con dos temperaturas críticas y una zona cerrada de existencia de sistemas bicomponentes (agua — nicotina). Un acercamiento ilimitado de las composiciones de las fases en contacto (expresadas, por ejemplo, en partes molares x de uno de los componentes; la fig. III—1) en las proximidades de la temperatura crítica tanto para los sistemas líquido — vapor, como para los sistemas líquido — líquido provoca la caída de la tensión superficial hasta valores muy pequeños.

Para los sistemas con la temperatura crítica superior T_{cr}^{sup} la tensión superficial disminuye con el aumento de la temperatura, y la condensación de la entropía η en la capa superficial es positiva (véase la fig. III—1, *a*). Para los sistemas con la temperatura crítica inferior T_{cr}^{inf} (véase la fig. III—1, *b*) se observa el aumento de la tensión superficial de la superficie interfacial por enci-

ma de la temperatura de segregación del sistema en dos fases y, en correspondencia, la magnitud η es negativa; este hecho es testimonio de la fuerte orientación mutua de las moléculas en la capa superficial debido a la existencia entre éstas de enlaces dirigidos, por ejemplo, de los de hidrógeno. A los sistemas con la zona cerrada de segregación en dos fases (véase la fig. III—1, *c*) corresponde la dependencia de temperatura de la tensión superficial que tiene máximo; la magnitud σ tiende a cero tanto cerca de la temperatura crítica superior, como cerca de la temperatura crítica inferior. En este caso, a temperaturas bajas —hasta la tensión superficial máxima— la condensación de la entropía en la capa superficial es negativa (una fuerte orientación mutua de las moléculas), y a temperaturas más altas la misma es positiva, hecho que puede relacionarse con la

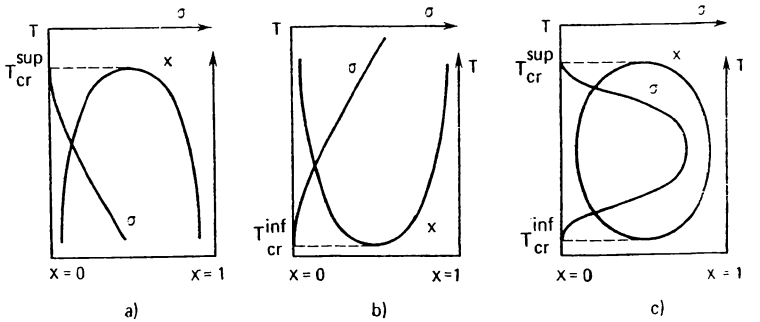


Fig. III—1. La tensión interfacial (σ) en función de la composición (x) de las fases en contacto y la temperatura (T) para un sistema bifásico bicomponente con las temperaturas críticas superior (*a*) e inferior (*b*) de mezclado y la zona cerrada de segregación en dos fases (*c*)

destrucción de los enlaces dirigidos cuando se eleva la temperatura (por ejemplo, con la deshidratación de las moléculas, para los sistemas que contienen agua).

Esta orientación fuerte de las moléculas puede manifestarse también en la superficie interfacial líquido — sólido, incluyendo el caso de una débil solubilidad mutua de los componentes (cuando ambas fases, prácticamente, son unicomponentes). De acuerdo con los datos de Deriaguin y Churáiev con sus colaboradores, en algunos sistemas, por ejemplo, para el agua en la superficie del cuarzo, estas capas estructuradas pueden tener el espesor correspondiente a varias distancias intermoleculares y más. La formación de las capas con una estructura distinta a la de la sustancia en el volumen de la fase es de gran importancia para la estabilidad de los sistemas dispersos (véase el capítulo IX). Análogamente a como esto tiene lugar para el límite de separación de dos líquidos, la tensión interfacial de la superficie de separación entre el líquido y el sólido, de principio, puede tanto disminuir, como aumentar en función de la temperatura, pero debido a la dificultad que presenta la medición de la tensión superficial de estas superficies semejantes investigaciones no se llevaban a cabo.

La superficie de separación entre dos fases sólidas se asemeja por su estructura a los bordes de los granos en los sólidos unicomponentes (véase la pág. 35). La principal diferencia consiste en que el borde (o límite) del grano en un policristal, de principio, carece de equilibrio termodinámico, mientras que el límite de separación de dos fases sólidas heterogéneas puede ser de equilibrio, a pesar de que debido a las dificultades cinéticas relacionadas con la pequeña velocidad de los procesos de difusión en los sólidos este estado de equilibrio, con frecuencia, no se alcanza.

Al pasar al análisis de la relación que existe entre la energía del límite de separación y el carácter de interacción de las moléculas de los dos componentes que forman el sistema, vamos a introducir, siguiendo a Dupre, la magnitud W_a denominada *trabajo* o *energía de adhesión*; por analogía con el trabajo de cohesión W_{coh} (véase el § 2 del capítulo I) esta magnitud se define como trabajo de la separación isotérmica de dos fases condensadas a lo largo de la superficie interfacial de área unidad. Durante esta separación se forman superficies de separación libres de ambas fases condensadas con el gas que tienen las energías σ_1 y σ_2, y desaparece la superficie interfacial con la energía σ_{12} (fig. III—2), por consiguiente,

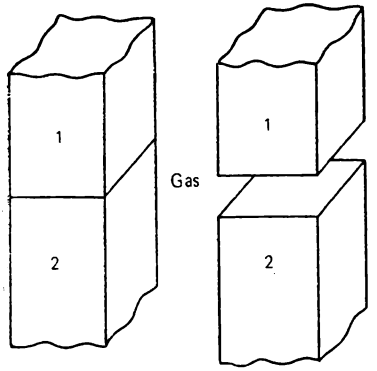


Fig. III—2. Esquema explicativo para la determinación de la energía de adhesión W_a

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_{12}. \quad \text{(III—1)}$$

La magnitud W_a caracteriza la afinidad de las fases en contacto, es decir, el grado de saturación de las fuerzas superficiales no compensadas durante el contacto; por el contrario, la energía interfacial σ_{12} determina la intensidad de las interacciones no compensadas residuales en el límite de separación de las fases condensadas.

Examinemos el caso límite en que los componentes A y B (A es el formador de la fase 1, y B, de la fase 2) en la práctica son recíprocamente insolubles (fig. III—3, *a*). Supongamos que ambas fases son próximas por su estructura, o sea, tienen dimensiones iguales de los átomos y valores iguales del número de coordinación $Z_A = Z_B = Z$ y del número de enlaces $Z_s n_s$ en la sección unidad (véase el § 2 del capítulo I). En este caso, en la aproximación que tiene en cuenta tan sólo las interacciones con los vecinos más cercanos, el trabajo de adhesión W_a está relacionado con la energía de interacción de los átomos (moléculas) heterogéneos u_{AB} mediante la expresión parecida a la (I—14):

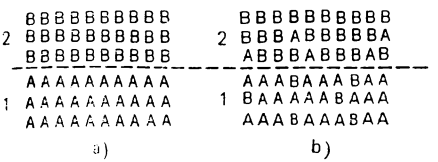


Fig. III—3. Composición de las fases y de la capa interfacial en los casos de total insolubilidad mutua (*a*) y de solubilidad notable (*b*) de los componentes *A* y *B* que forman las fases 1 y 2

$$W_a = W_{AB} = -u_{AB} Z_s n_s. \quad \text{(III—2)}$$

La energía interfacial σ_{12} puede determinarse como suma de energías superficiales de las fases, restando el trabajo de adhesión. En el caso más simple que examinamos, teniendo en cuenta las expresiones del tipo (I—14) para el trabajo de cohesión de las dos fases, esta energía es igual a

$$\sigma_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - W_a = \frac{1}{2} Z_s n_s (-u_{AA} - u_{BB} + 2u_{AB}) = \frac{Z_s}{Z} n_s u_0, \quad \text{(III—3)}$$

donde u_{AA} y u_{BB} son las energías de interacción de los átomos (moléculas) homogéneos. La magnitud u_0 igual a

$$u_0 = Z\left[u_{AB} - \frac{1}{2}(u_{AA} + u_{BB})\right], \quad \text{(III—4)}$$

se denomina *energía de mezclado* de los componentes; esta magnitud determina su miscibilidad mutua y puede evaluarse a partir de la forma del diagrama de estado del sistema bicomponente [2].

Para la miscibilidad mutua considerable de los componentes la energía excesiva σ de la superficie interfacial disminuye. Esta disminución está relacionada, en primer término, con el hecho de que en la superficie interfacial parte de los enlaces del tipo A — B se sustituye por los enlaces A — A y B —B, en segundo término, con que en los volúmenes de las fases la proporción de los enlaces A — B aumenta (véase la fig. III—3, *b*). En este caso la densidad de la energía en la capa superficial disminuye, mientras que en el volumen puede aumentar; como resultado, el exceso de esta densidad, o sea, la energía superficial σ, disminuye.

El examen aproximado para un modelo elemental de la variación a salto de la composición en el plano de la superficie divisoria desde la fracción molar del componente A en la fase 1, igual a x', hasta su fracción molar x'' en la fase 2 demuestra que en este caso en la expresión (III—3) entra el factor del tipo $(x' - x'')^2$ que se determina por la diferencia de las composiciones de las fases en contacto. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la expresión (III—3), al igual que las expresiones (I—14) y (I—15) insertadas en el capítulo I, sólo de un modo muy aproximado corresponde a la tensión superficial σ; en esencia, estas relaciones reflejan, más bien, la condensación de la energía total en la capa superficial ε; la consideración de la condensación de la entropía en la superficie de separación de las fases puede cambiar el resultado, por ejemplo, llevar a la dependencia del tipo $\sigma_{12} \backsim (x' - x'')^3$.

El análisis aproximado que hemos expuesto se refería, hablando en general, a la superficie de separación entre dos fases sólidas; es también válido para los límites de separación entre dos líquidos, así como entre el líquido y la fase sólida.

Como se ha señalado antes, el acercamiento de las composiciones de las fases en contacto en la zona crítica provoca la disminución de la tensión superficial de la interfase hasta valores muy pequeños para los cuales es posible la aparición espontánea de sistemas coloidales liófilos termodinámicamente estables (véase el capítulo VIII).

Al igual que para los sistemas unicomponentes, en la magnitud σ se puede destacar la componente «no específica» de dispersión σ^d y la componente no dispersa σ^n que viene determinada por el tipo de interacciones moleculares en las fases colindantes. La componente de dispersión de la energía superficial del límite de separación de las fases condensadas se describe de forma aproximada por la expresión similar a la (I—22) en que, al igual que en (III—3) se toman en consideración, aditivamente, las interacciones de las moléculas A con A, B con B y A con B, definidas por las correspondientes constantes de Hamaker A_A, A_B y A_{AB}:

$$\sigma_{12}^d = \frac{A_A + A_B - 2A_{AB}}{24\pi b^2} = \frac{A^*}{24\pi b^2}, \qquad \text{(III—5)}$$

donde b es la distancia intermolecular eficaz.

La magnitud A * igual a

$$A^* = A_A + A_B - 2A_{AB}, \qquad \text{(III—6)}$$

lleva el nombre de *constante compleja de Hamaker*. La constante de Hamaker A_{AB} que describe la interacción de moléculas heterogéneas es proporcional ($\backsim$) a la polarizabilidad α_{mol} y a la concentración n de las moléculas A y B. Si en estas condiciones son próximos los potenciales de ionización de las moléculas A y B, entonces es válida la aproximación utilizada con frecuencia:

$$A_{AB} \backsim \alpha_A \alpha_B n_A n_B \backsim \sqrt{A_A A_B},$$

es decir, la constante de Hamaker que corresponde a la interacción de moléculas heterogéneas se acerca al medio geométrico de las constantes de Hamaker para las moléculas homogéneas. Por esta razón

$$A^* = A_A + A_B - 2\sqrt{A_A A_B} = (\sqrt{A_A} - \sqrt{A_B})^2. \qquad \text{(III—7)}$$

Entonces, correspondientemente,

$$\sigma_{12}^d \approx (\sqrt{\sigma_1^d} - \sqrt{\sigma_2^d})^2. \qquad \text{(III—8)}$$

Debido a ello, la energía superficial libre total del límite de separación de las fases condensadas, de acuerdo con Fowkes puede representarse en la siguiente forma:

$$\sigma_{12} \approx (\sqrt{\sigma_1^d} - \sqrt{\sigma_2^d})^2 + \sigma_{12}^n. \qquad \text{(III—9)}$$

```
  BBBBBBABBB
2 BABBBBBBBB
  BBBBBABBBB
  Wa ≈ Wc(2)
  BBBABBBBBB
1 AAAAABAAAA
  ABAAAAAAAA
```

Fig. III—4. Composición de las superficies de las fases condensadas cuando se observa la regla de Antónov

La relación entre las componenses dispersa y no dispersa de la energía superficial depende de la naturaleza de las fases en contacto. Si ambas fases son no polares, la componente no dispersa σ^n de la energía superficial es próxima a cero, y la energía interfacial se define por la relación (III—8). Se puede evaluar las magnitudes de las componentes dispersa y no dispersa de la tensión superficial basándose en el estudio de la humectación de los sólidos por los líquidos (véase el § 3).

Para los límites entre dos líquidos, con frecuencia, resulta válida *la regla* empírica *de Antónov* de conformidad con la cual la energía interfacial σ_{12} es igual a la diferencia entre las tensiones superficiales de los líquidos más polar σ_1 y menos polar σ_2:

$$\sigma_{12} = \sigma_1 - \sigma_2. \qquad \text{(III—10)}$$

Aquí se debe tener presente que para los líquidos mutuamente miscibles las magnitudes σ_1 y σ_2 se refieren a sus disoluciones saturadas; este hecho es de especial importancia para el líquido más polar o por cuanto su tensión superficial puede disminuir mucho durante la disolución del componente menos polar y, por esta causa, tensoactivo. La tabla 4 ilustra la aplicabilidad de la

Tabla 4

Tensiones interfaciales (σ_{12}) de las disoluciones recíprocamente saturadas halladas por vía experimental y calculadas basándose en la regla de Antónov [4, 5]

Líquidos	Tensión superficial de la fase poco polar σ_2, mN/m	Tensión superficial de la fase acuosa σ_1, mN/m	Tensión interfacial σ_{12}, mN/m	
			experimental	de acuerdo con la regla de Antónov
Benceno	28,8	63,2	34,4	34,4
Eter	17,5	28,1	10,6	10,6
Anilina	42,2	46,4	4,8	4.2
CCl_4	26,7	70,2	43,8	43,5
Nitrobenceno	43,2	67,9	24,7	24,7
Alcohol amílico	21,5	26,3	4,8	4,8

regla de Antónov a distintos sistemas: líquidos orgánicos — su disolución acuosa; se advierte que esta regla se cumple con una precisión muy alta. La confrontación de la relación (III—10) que caracteriza la regla de Antónov con la expresión para el trabajo de adhesión (III—1) nos da:

$$W_a = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_{12} = 2\sigma_2 = W_{coh(2)},$$

es decir, el trabajo de adhesión en este caso es igual al trabajo de cohesión del líquido menos polar. Se puede decir que la formación de una nueva superficie, cuando se rompe el contacto entre los líquidos con la polaridad marcadamente diferente, se opera como si ocurriese por la fase menos polar donde la interacción es más débil que en la fase más polar y en la superficie interfacial; en este caso, en la fase más polar queda la capa adsorbida que corresponde, por su composición, a la fase menos polar (fig. III—4).

§ 2. Adsorción en los límites de separación de las fases condensadas

Examinemos brevemente algunas leyes generales de los fenómenos de adsorción en los límites de separación de dos fases condensadas al introducir en el sistema un tercer componente, tensoactivo con respecto a esta interfase [1]. La condición de la actividad superficial del componente, de conformidad con la **regla de igualación de las polaridades** formulada por Rebínder, es la capacidad de este componente de compensar el salto de polaridades de dos sustancias heterogéneas de miscibilidad mutua limitada (o, prácticamente, inmiscibles), salto que existe en el límite de separación.

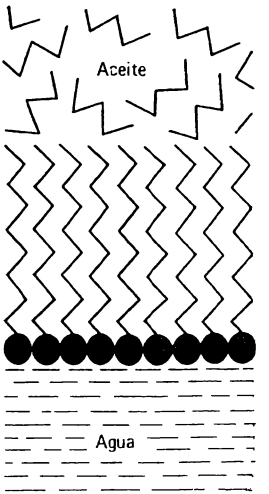


Fig. III—5. Orientación de las moléculas de sustancias tensoactivas en el límite interfacial agua—fase no polar («aceite»)

Semejante igualación o «nivelación» de la diferencia de polaridades en la interfase de ruptura es posible en el caso de que la polaridad del tercer componente resulta intermedia entre las de otros dos componentes que forman las fases en contacto. Una nivelación particularmente completa de las polaridades tiene lugar durante la adsorción de sustancias difílicas cuyas moléculas tienen sectores que se diferencian marcadamente por su polaridad. Tales son las sustancias tensoactivas orgánicas capaces de compensar la diferencia de polaridades entre el agua y cualquier fase (líquida o sólida) hidrocarbonada, la cual, para mayor brevedad, se denomina «aceite». En este caso las moléculas de sustancias tensoactivas se orientan con su grupo polar hacia el agua, y con la cadena carbonada, hacia el lado del «aceite» (fig. III—5), creando una capa de transición que —para los valores lo suficientemente altos de la adsorción— en una medida muy grande o, prácticamente, incluso por completo nivela la diferencia de polaridades entre dos fases.

[1]) Más detalladamente véanse [4, 6, 7]

Precisamente basándonos en este ejemplo característico de adsorción de las sustancias tensoactivas orgánicas en el límite de separación aceite — agua, examinemos las leyes generales principales de los fenómenos de adsorción en el límite de separación de las fases condensadas en los sistemas de tres componentes; algunas particularidades de tales fenómenos en otros sistemas se expondrán al final del párrafo.

La miscibilidad mutua del agua y de los hidrocarburos líquidos o sólidos es ínfima. En dependencia de la capacidad de disolverse en las fases acuosa aceitosa que se determina por la estructura de las moléculas las sustancias tensoactivas se dividen en las hidrosolubles y oleosolubles, así como en sustancias tensoactivas de naturaleza intermedia que se disuelven tanto en la fase acuosa, como en la de aceite. Las sustancias tensoactivas llevan, de ordinario, un grupo polar cargado o una cadena polioxietilénica bastante grande y tienen un radical hidrocarbonado de longitud moderada (por regla general, no más de 16 a 18 átomos de carbono); dichas sustancias, con frecuencia, son propensas a la formación de micelas en el volumen de la fase acuosa (véase más detalladamente el capítulo VIII). A las sustancias tensoactivas solubles en aceite pertenecen sustancias insolubles en agua las cuales forman en el límite de separación agua — aire capas de adsorción sometidas a investigación con la ayuda de la balanza de Langmuir. Estas sutancias tensoactivas poseen una cadena carbonada larga o varias cadenas semejantes y un grupo polar casi siempre débilmente disociable o no ionógeno. Una solubilidad notable tanto en fase acuosa, como en la de aceite la poseen las sustancias tensoactivas no ionógenas con longitud no grande de la cadena, por ejemplo, los homólogos inferiores de los alcoholes y de los ácidos. En las condiciones de equilibrio estas sustancias tensoactivas se distribuyen entre las fases acuosa y aceitosa, con la particularidad de que si su concentración es baja es válida la ley de Henry:

$$c_{ag}/c_{ac} = K, \qquad \text{(III—11)}$$

donde c_{ag} y c_{ac} son las concentraciones de las sustancias tensoactivas en las fases acuosa y de aceite, respectivamente, y K es el coeficiente de distribución.

Durante la adsorción de las sustancias tensoactivas solubles en agua en el límite de separación del agua con el hidrocarburo líquido se observan regularidades completamente análogas a las examinadas en el capítulo II para el límite disolución — aire. Aquí también es válida la regla de Duclaux — Traube, mientras que la dependencia de la concentración de la tensión superficial puede describirse por la ecuación de Szyszkowski. Más aún, para igual concentración de la disolución, las disminuciones de la tensión superficial en los límites de separación agua — aire y agua — hidrocarburo, habitualmente, se distinguen no muy fuertemente; las isotermas de tensión superficial para estas superficies van paralelamente (fig. III—6). Para ambos límites son próximos también los coeficientes de la regla de Duclaux—Traube, en concordancia con (II—16) el trabajo de adsorción de un grupo CH_2 $\varphi_{CH_2} \approx [(\mu_0 - \mu_0^{(s)}) - \varphi_1]/n$ se determina, principalmente, por la variación de la parte normalizada del potencial químico de la disolución volumétrica μ_0. Al igual que para el límite de separación agua — aire, la energética de la adsorción de las moléculas de sustancias tensoactivas a partir de la disolución acuosa en la superficie agua — aceite se determina por las interacciones hidrófobas de las cadenas carbonadas en el volumen de la disolución acuosa, o sea, tiene **naturaleza entrópica** [8].

Otro cuadro se observa durante la adsorción en la misma interfase de sustancias tensoactivas solubles en aceite que están disueltas en fase hidrocarbonada líquida. En estas condiciones, el aumento de la longitud de la cadena de las moléculas de sustancias tensoactivas conduce tan sólo a una débil caída

de su actividad superficial, lo que está relacionado con un pequeño crecimiento de la solubilidad de las sustancias tensoactivas en el medio hidrocarbonado a medida que aumenta la longitud de la cadena de las moléculas. La energética de la adsorción de las sustancias tensoactivas a partir del medio hidrocarbonado en el límite de separación agua — aceite viene determinada por **la hidratación de los grupos polares** cuando éstos salen de la fase hidrocarbonada a la superficie interfacial.

Todo lo expuesto acerca de la naturaleza de la adsorción de las sustancias tensoactivas solubles en agua y solubles en aceite puede referirse también a las sustancias tensoactivas solubles en ambas fases, por lo menos, para sus concentraciones pequeñas. En estos casos se encuentran en equilibrio las disoluciones de sustancias tensoactivas en las fases acuosa y de aceite y la capa de adsorción en la superficie interfacial. Al aplicar a ambas fases en la región de pequeñas concentraciones de las disoluciones la ecuación de Gibbs en su forma aproximada, se puede escribir:

$$\Gamma = -\frac{c_{ac}}{RT}\frac{d\sigma}{dc_{ac}} = -\frac{c_{ag}}{RT}\frac{d\sigma}{dc_{ag}}.$$

Por consiguiente,

$$G_{ac} = G_{ag}\frac{c_{ag}}{c_{ac}} G_{ag}K, \qquad \text{(III-12)}$$

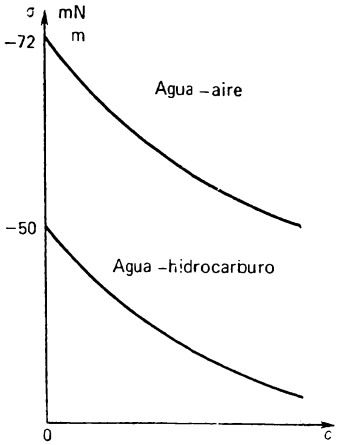


Fig. III—6. Isotermas de tensión superficial de las disoluciones acuosas de sustancias tensoactivas en el límite con el aire y de tensión interfacial en el límite de las mismas disoluciones con el heptano

donde G_{ag} y G_{ac} son los valores de las actividades superficiales durante la adsorción a partir de las fases acuosa y de aceite, respectivamente. El coeficiente de distribución K, en la aproximación, es proporcional a la relación de las solubilidades de las sustancias tensoactivas en las fases acuosa y de aceite; este coeficiente (al igual que la solubilidad de las sustancias tensoactivas en agua) disminuye de 3 a 3,5 veces con el alargamiento de la cadena de las moléculas de sustancias tensoactivas en un grupo CH_2 (la solubilidad en la fase de aceite varía poco con la longitud de la cadena). Por cuanto la actividad superficial de las sustancias tensoactivas en disolución acuosa aumenta el mismo número de veces al pasar a cada homólogo sucesivo, la actividad superficial de las sustancias tensoactivas en la fase de aceite, según lo expuesto, varía débilmente con la variación de la longitud de la cadena [9].

Las particularidades sustanciales se ponen de manifiesto cuando, en el sistema bifásico es alto el contenido de sustancias tensoactivas solubles tanto en la fase acuosa, como en la de aceite. El aumento de la concentración del componente con polaridad intermedia en los volúmenes de ambas fases da lugar a la disminución de la diferencia de polaridades de las fases en contacto y, debido a ello, a una disminución complementaria, por encima de los efectos puramente de adsorción, de la tensión superficial de la superficie interfacial hasta valores muy pequeños. Simultáneamente, incrementa bruscamente la solubilidad mutua de las fases acuosa y de aceite, teniendo lugar el acercamiento de sus composiciones hasta su completo mezclado (véase más detalladamente en el § 2 del capítulo VIII). La disminución de la tensión superficial de la superficie de separa-

ción del agua con el hidrocarburo hasta valores muy pequeños puede ocurrir también durante la introducción de sustancias tensoactivas que forman micelas o de mezclas de sustancias tensoactivas, especialmente, solubles tanto en agua, como en aceite. Esta posibilidad de disminuir la tensión superficial hasta valores muy pequeños distingue, de principio, el límite de separación de dos líquidos del límite líquido —aire y, tanto más, del límite sólido— aire, donde también después de alcanzar la adsorción límite, los valores de la tensión superficial quedan altos (el sistema sigue siendo liófobo; véase al capítulo IV).

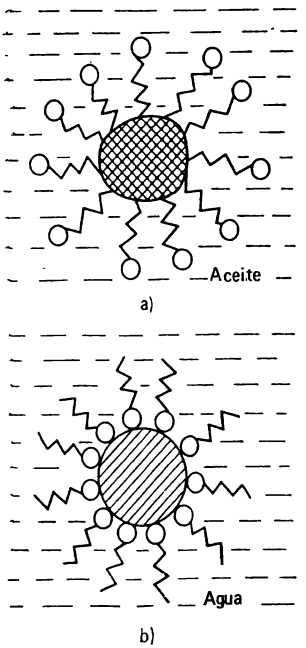


Fig. III—7. Orientación de las moléculas de sustancias tensoactivas en diferentes límites interfaciales: *a*, sólido no polar—disolución acuosa de sustancia tensoactiva; *b*, sólido polar—disolución de sustancia tensoactiva en un líquido no polar («aceite»)

Pasemos al examen de algunas regularidades de la adsorción a partir de la disolución de sustancias tensoactivas sobre la superficie del sólido. En primer término, cabe destacar que el método principal, el más simple y el más ampliamente difundido de estudio de los fenómenos de adsorción en tales sistemas es la investigación de **la adsorción** de las sustancias tensoactivas en función de su concentración. Con este fin se utilizan, habitualmente, sólidos con gran superficie específica, o sea, polvos o adsorbentes de poros finos. Si se desconoce la superficie específica del adsorbente S_1, se determina la cantidad total de sustancia Γ^* adsorbida por unidad de masa del adsorbente; esta magnitud puede hallarse por el decremento de concentración de la sustancia que se adsorbe Δc en un volumen determinado V de la disolución después de alcanzar el equilibrio de adsorción:

$$\Gamma^* = \frac{\Delta c \cdot V}{m},$$

donde m es la masa del adsorbente. Si la superficie específica del adsorbente S_1 se conoce (de ordinario, a partir de los experimentos relativos a la adsorción de los gases), es posible determinar la magnitud de la adsorción de las sustancias tensoactivas en la superficie del adsorbente $\Gamma = \Gamma^*/S_1$. El estudio de la adsorción Γ o de la magnitud Γ^* en función de la concentración permite obtener datos acerca de la estructura de la superficie y de las capas de adsorción.

De acuerdo con la regla de igualación de las polaridades, también en estos casos, la mayor propensión a la adsorción la acusan las sustancias cuya polaridad tiene valores intermedios entre los de las polaridades de las fases en contacto. Así, por ejemplo, en la interfase entre la disolución acuosa de una sustancia tensoactiva polar y el sólido no polar (parafina, hollín, carbón, incluyendo carbón activado con gran superficie específica) se forman capas de adsorción en las cuales las cadenas carbonadas están orientadas hacia la superficie de la fase sólida, mientras que los grupos polares se encuentran en el agua (fig. III—7, *a*). En ello consiste, en particular, uno de los factores primordiales que determinan

la acción detergente de las sustancias tensoactivas que se examina más tarde, en el § 6 del capítulo X.

Por el contrario, durante la inmersión de los sólidos o polvos polares —óxidos, carbonatos, silicatos y silicatos de aluminio, por ejemplo, la tiza, las arcillas, etc.— en la fase de aceite que contiene una sustancia tensoactiva soluble en aceite, tiene lugar la formación de capas de adsorción en las cuales los grupos polares están dispuestos junto a la superficie de la fase sólida, mientras que las cadenas carbonadas «flotan» en el medio de aceite (véase la fig. III—7, *b*). Este proceso tiene importancia de principio al introducir rellenos y pigmentos polares en una fase polímera hidrocarbonada o poco polar.

Si la concentración de la sustancia tensoactiva en la disolución es suficiente, en ambos casos se forman capas de adsorción compactas que son capaces de cambiar radicalmente las propiedades de las superficies (véase el § 3).

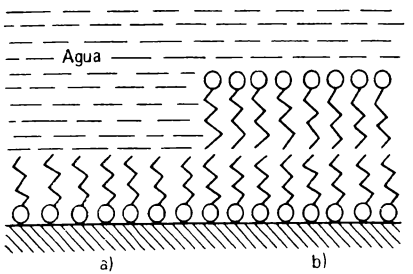


Fig. III—8. Orientación de las moléculas de sustancias tensoactivas en el límite interfacial sólido polar—disolución acuosa en las condiciones de quimiosorción para las concentraciones pequeñas (*a*) y grandes (*b*) de sustancias tensoactivas en el volumen

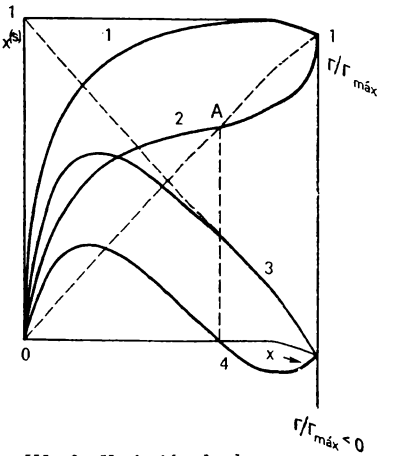


Fig. III—9. Variación de la concentración superficial $x^{(s)}$ y de la adsorción relativa $\Gamma/\Gamma_{máx}$ de la sustancia tensoactiva en el límite sólido—disolución en función de la concentración en volumen x en el caso de actividad superficial fuerte (curvas *1* y *3*) y débil (curvas *2* y *4*) del componente que se adsorbe

Una particularidad sustancial de la superficie de separación sólido — líquido es el hecho de que la sustancia que se adsorbe puede ligarse a la superficie no solamente por fuerzas «físicas» débiles, sino también a costa de la formación de enlaces químicos con las moléculas (iones), dispuestas en la superficie de la fase sólida. Este fenómeno que lleva el nombre de *quimiosorción* puede conducir a la no observación aparente de la regla de igualación de las polaridades: en el límite de separación del cristal polar (por ejemplo, de silicato o de sulfuro) y del medio polar (agua) la absorción se desarrolla de tal modo que los radicales hidrocarbonados resultan vueltos hacia el lado del agua (fig. III—8, *a*). Para las concentraciones lo suficientemente altas de la sustancia tensoactiva que experimenta la quimiosorción, cuando toda la superficie ya está cubierta de monocapa (capa monomolecular), comienza la formación de la segunda capa, de orientación opuesta, es decir, se trata de la adsorción «ordinaria» de las sustancias tensoactivas a partir de la disolución acuosa en la superficie no polar (véase la fig. III—8, *b*). La capacidad de las sustancias tensoactivas que experimen-

tan la quimiosorción de formar, durante la adsorción a partir de la disolución acuosa, en la superficie de las partículas de la fase polar sólida capas de adsorción con cadenas carbonadas dirigidas hacia la fase acuosa («aceitar» las partículas) constituye la base de la aplicación de las sustancias tensoactivas para gobernar el proceso de enriquecimiento por flotación de los minerales (véase el § 5).

Al estudiar los fenómenos de adsorción en el límite de separación disolución de sustancia tensoactiva — sólido, se manifiestan claramente las peculiaridades relacionadas con la forma de las isotermas de adsorción en la región de altas concentraciones de las sustancias tensoactivas. Analicemos la forma de la isoterma de adsorción a partir de la disolución en la superficie del adsorbente sólido en el sistema con los componentes de la disolución ilimitadamente miscibles en toda la región de concentraciones de las sustancias tensoactivas desde la parte molar x igual a 0, hasta 1; con este fin confrontemos las concentraciones de las sustancias tensoactivas en la superficie $x^{(s)}$ y en el volumen x.

En los sistemas que no se segregan, al aumento de la concentración volumétrica x le corresponde también el crecimiento de la concentración superficial $x^{(s)}$. Según sea la naturaleza de la sustancia tensoactiva y la superficie interfacial de separación, son posibles dos tipos de dependencia $x^{(s)}(x)$ (fig. III—9). El primer tipo (curva *1*), que corresponde al incremento brusco de $x^{(s)}$ hasta la total saturación de la capa superficial ($x^{(s)} = 1$) en la región de pequeñas concentraciones en volumen x, se observa para la actividad superficial fuerte del componente que se adsorbe. El segundo tipo, que corresponde a la forma en S de la curva (curva *2*), se observa si la actividad superficial es débil. En este caso, la curva de la dependencia $x^{(s)}(x)$ corta la diagonal del gráfico en el punto A; en este punto las composiciones de la capa superficial y del volumen de la disolución son iguales, observándose una especie de «azeotropía superficial» de la disolución.

Al distinto carácter de la dependencia $x^{(s)}(x)$ le corresponde también un distinto tipo de isotermas de adsorción $\Gamma(x)$. La adsorción puede expresarse por medio del exceso de concentración en la capa superficial y el espesor de esta capa δ, valiéndose de la relación (II—3):

$$\Gamma = \left(\frac{x^{(s)}}{V_m^{(s)}} - \frac{x}{V_m}\right)\delta, \qquad \text{(III—13)}$$

donde $V_m^{(s)}$ y V_m son los volúmenes molares de las sustancias tensoactivas en la capa superficial y en el volumen. Para una fuerte actividad superficial del componente (primer tipo de dependencia $x^{(s)}(x)$) en toda la región de la concentración en volumen de la sustancia tensoactiva (hasta $x = 1$) la concentración superficial es mayor que la en volumen (es decir, $x^{(s)} > x$); en este caso, en la isoterma de adsorción $\Gamma(x)$ existe un máximo (curva *3*). Además, en la región de considerables concentraciones superficiales $x^{(s)}$ que se acercan a la unidad, la adsorción Γ, prácticamente, desciende en forma lineal con el aumento de la concentración de la disolución x. La extrapolación de esta porción lineal de la isoterma de adsorción $\Gamma(x)$ a la concentración cero en el volumen ($x = 0$), de acuerdo con la expresión (III—13) nos da el valor de la adsorción límite $\Gamma_{\text{máx}} = \delta/V_m^{(s)}$; en la fig. III—9 corresponde a ello el valor $\Gamma/\Gamma_{\text{máx}} = 1$ para $x \to 0$.

Al segundo tipo de dependencia $x^{(s)}(x)$ (en forma de curva en S) le corresponde la isoterma de adsorción que tiene un máximo y un mínimo situado en la región de valores negativos de Γ (curva *4*). Como es natural, al punto de azeotropía superficial le corresponde el valor cero de la adsorción.

Cabe señalar que en estos sistemas ambos componentes son tensoactivos en la región de pequeñas concentraciones e inactivos en la de concentraciones altas.

Semejante tipo de variación de la adsorción con la concentración se observa para las disoluciones que se encuentran no lejos del punto de segregación.

Otra peculiaridad de la adsorción a partir de las disoluciones en la superficie de los sólidos consiste en que un papel notable en los procesos de adsorción y, en primer lugar, en los de quimiosorción, lo puede desempeñar la heterogeneidad (el tipo de «mosaico») de la estructura de la superficie y, especialmente, los distintos defectos de dicha estructura. Esta circunstancia es muy importante durante la quimiosorción en la superficie de los cuerpos polares de los iones inorgánicos que crean la carga de la superficie; esta cuestión se analiza más pormenorizadamente en el capítulo VII, en relación con el análisis de las particularidades del comportamiento y de la estructura de la disolución de electrólito cerca de semejantes superficies cargadas.

La adsorción a partir de disoluciones en el límite entre dos líquidos y en el de un líquido con un adsorbente sólido tiene importante valor práctico en los más diversos campos de la técnica y en los procesos naturales, utilizándose ampliamente en la práctica de laboratorio. En los capítulos posteriores se examinan muchos problemas relacionados con el gobierno de las propiedades de los sistemas dispersos con la ayuda de las capas de adsorción; aquí nos limitaremos tan sólo con algunos ejemplos característicos de la utilización práctica de los fenómenos de adsorción a partir de las disoluciones en los adsorbentes sólidos.

Es, en primer término, la aplicación de la adsorción a partir de las disoluciones, utilizando polvos altamente dispersos y adsorbentes porosos para la depuración de diferentes disoluciones con el fin de eliminar impurezas nocivas, o bien, para la captura y concentración de sustancias valiosas a partir de disoluciones diluidas [10]. En correspondencia con la regla de igualación de las polaridades, las impurezas tensoactivas disueltas en el medio acuoso pueden eliminarse a partir del mismo con la ayuda de adsorbentes no polares (habitualmente, se trata del carbón activado), o bien, de adsorbentes sobre los cuales puede desarrollarse la quimiosorción de los grupos polares de las moléculas de sustancias tensoactivas. Con el fin de aumentar la eficacia de la depuración de los desagües eliminando las sustancias tensoactivas disueltas se utilizan, con frecuencia, sistemas altamente dispersos que se engendran al precipitar la nueva fase desde la disolución sobresaturada (para más detalles véase el § 5 del capítulo IV). Por el método análogo pueden extraerse también los electrólitos (véase más detalladamente en el § 6 del capítulo VII). Durante la depuración de los medios no polares, eliminándoles las impurezas de sustancias tensoactivas solubles en aceite (por ejemplo, para aumentar la rigidez eléctrica de los aceites para transformadores) se utilizan adsorbentes polares, en particular, arcillas y zeolitas altamente dispersas.

La adsorción a partir de los líquidos sobre adsorbentes sólidos constituye la base de los métodos analíticos y preparativos de la cromatografía de adsorción de líquido que se examinan detalladamente en el curso de química física. La cromatografía de adsorción hace uso de la diferencia de los tiempos de vida media que los distintos componentes de la disolución tienen en estado de adsorción es decir, utiliza la cinética del proceso. El tiempo medio de estancia de las moléculas de sustancia en la capa de adsorción t_a viene determinado por su energía de adsorción $\mu_0 - \mu_0^{(s)}$:

$$t_a \backsim \exp\left(\frac{\mu_0 - \mu_0^{(s)}}{RT}\right); \qquad \text{(III—14)}$$

esta energía, como se ha demostrado en el § 2 del capítulo II, puede hallarse a partir de la relación de las concentraciones del componente en la superficie

y en el volumen:

$$\mu_0 - \mu_0^{(s)} = RT \ln \frac{c^{(s)}}{c}.$$

De este modo,

$$t_a \backsim \frac{c^{(s)}}{c}. \qquad \text{(III—15)}$$

La múltiple repetición de los actos de adsorción y desorción cuando la disolución fluye a través de la capa del adsorbente conduce al «retardo» de los componentes más tensoactivos, lo que permite determinar su contenido en la disolución inicial o separarlos de otras sustancias menos activas en cuanto a la adsorción. Los métodos de cromatografía de adsorción se aplican ampliamente para el fraccionamiento de los aminoácidos, ácidos nucleicos, proteínas y otros polímeros biológicos, así como para la separación de diferentes enzimas y preparados medicinales (penicilina, tetraciclina, alcaloides, etc.).

La adsorción a partir de las disoluciones se utiliza, con frecuencia, también como un método —relativamente sencillo en cuanto a los aparatos necesarios— de determinación de la superficie específica del adsorbente. En este caso se mide el decremento de la concentración de las moléculas de sustancias tensoactivas Δc en cierto volumen V de la disolución después de haber alcanzado el equilibrio de la disolución sobre una muestra pesada conocida m del adsorbente. Si se conoce la adsorción límite de la sustancia tensoactiva en la superficie del adsorbente que se investiga $\Gamma_{máx} = 1/s_1 N_A$, donde s_1 es la sección de la molécula de sustancia tensoactiva (su «campo de aterrizaje» en la superficie del adsorbente), entonces la superficie específica S_1 (m^2/kg) puede hallarse a partir de la relación

$$S_1 = \frac{\Delta c}{\Gamma_{máx}} \frac{V}{m}.$$

La adsorción en los límites de separación de las fases condensadas se utiliza ampliamente para gobernar los procesos de humectación (mojadura) que se analizarán en el párrafo siguiente.

Para concluir, detengámonos brevemente en los fenómenos de adsorción en los bordes de los granos de los cuerpos policristalinos. Al igual que durante la adsorción en otras superficies interfaciales, la descripción termodinámica de la adsorción en los bordes de los granos se basa en la ecuación de Gibbs. Aquí también son tensoactivas las sustancias que hacen disminuir la energía libre del borde del grano, y estas sustancias se concentran espontáneamente en semejante borde (este proceso se denomina a veces *segregación de las impurezas* en los bordes de los granos). Al mismo tiempo, durante la adsorción en los bordes de los granos existe una serie de particularidades.

En primer lugar, es necesario señalar que los procesos de adsorción en los sólidos se realizan, por regla general, en las condiciones de no equilibrio: debido a la pequeña velocidad de los procesos de difusión el equilibrio entre el volumen de los granos y sus bordes (límites) se establece con extrema lentitud. Otra particularidad de la adsorción en los bordes de los granos, tratándose de cuerpos policristalinos reales, es el amplio espectro de valores de las energías de adsorción de la impureza. Esto está relacionado tanto con la ostensible diferencia de las energías de los bordes de granos distintamente orientados (véase el § 2 del capítulo I), como con la heterogeneidad de los propios bordes: la existencia de porciones con «defectos» que tienen densidad desigual de energía y hasta de cavidades de diversos tamaños. En este caso, para la adsorción de las impurezas en los bordes de los granos es característica una considerable

selectividad; una de las causas de ésta es la adsorción preferente de los componentes las dimensiones de cuyos átomos corresponden a los tamaños de los defectos más típicos que existen en los bordes de los granos.

La adsorción de las impurezas en los bordes de los granos de los materiales policristalinos puede producir un cambio brusco de sus propiedades y, en primer término, de las mecánicas (con este fenómeno está relacionada, en particular, la llamada fragilidad al rojo de los aceros que se provoca por la adsorción del azufre, así como de cobre en los bordes de los granos). Para la protección contra estos fenómenos perjudiciales es necesario purificar el material eliminando las impurezas nocivas; también es posible otro camino, el de adsorción, cuando se introducen aditivos más tensoactivos que no suscitan semejantes efectos, pero son capaces de desalojar las impurezas nocivas desde los bordes de los granos (o aditivos que combinan estas impurezas).

§ 3. Humectación y esparcimiento

Hasta el momento, tratamos, preferentemente, el problema de la superficie de separación de las fases en los sistemas bifásicos; sólo de modo sucinto, en relación con la descripción del ascenso capilar de los líquidos y de los métodos de determinación de la tensión superficial, se hizo mención de las condiciones de contacto de las fases en los sistemas trifásicos (véanse los § 3 y 4 del capítulo I). Ahora examinemos esta cuestión más detalladamente, limitándonos dentro de los marcos de este párrafo, a fases mutuamente inmiscibles que no contienen sustancias con capacidad de adsorción en la interfase. El papel de las sustancias tensoactivas en la humectación y esparcimiento se analizará en el § 4.

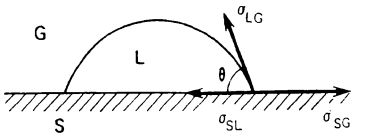


Fig. III—10. Equilibrio de las fuerzas de tensión superficial en el perímetro de humectación

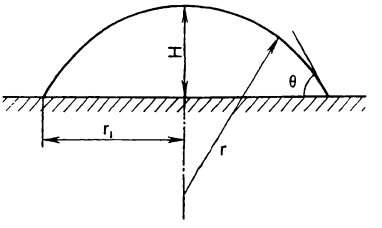


Fig. III—11. Esquema explicativo para la deducción de la ecuación del ángulo interfacial de equilibrio

Si a la superficie de un sólido se le aplica una gota de líquido, entonces, en el sistema de este tipo están presentes tres distintas superficies de separación de las fases: entre el sólido y el gas, el líquido y el gas y entre el líquido y el sólido, con las tensiones σ_{SG}, σ_{LG} y σ_{SL}, respectivamente. La línea de intersección de las tres superficies de separación de denomina *línea de humectación*; la línea cerrada de humectación forma *el perímetro de humectación*. El ángulo ϑ entre las superficies líquido — gas y sólido — líquido se denomina *ángulo interfacial* de humectación.

Si consideramos las tensiones superficiales como fuerzas aplicadas perpendicularmente a la unidad de longitud del perímetro de humectación y que actúan por la tangente respecto a las superficies correspondientes (fig. III—10), se puede escribir la condición de equilibrio de estas fuerzas expresada por la ecuación de Young

$$\sigma_{SG} = \sigma_{SL} + \sigma_{LG} \cos \vartheta,$$

o bien

$$\cos \vartheta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}}. \qquad \text{(III—16)}$$

La deducción de la ecuación (III—16), basándose en el examen geométrico del equilibrio de las fuerzas de tensión superficial, con frecuencia se considera no estricta; reiteradas veces se puso en tela de juicio la cuestión de si las magnitudes σ_{SG}, σ_{SL} y σ_{LG} pueden considerarse como fuerzas reales que actúan sobre el perímetro de humectación. De una forma más rigurosa esta relación cuantitativa entre la magnitud de equilibrio del ángulo interfacial y los valores de las energías superficiales libres específicas de los límites de separación de las fases puede obtenerse al analizar la dependencia de la energía libre del sistema respecto a la forma de la gota de volumen constante. En las condiciones de imponderabilidad [1]) la gota de líquido de volumen V situada en la superficie plana del sólido representa un segmento esférico de altura H, el radio de curvatura r y el radio de circunferencia del contacto de las tres fases (perímetro de humectación) r_1 (fig. III—11); las gotas pequeñas tienen una forma próxima a la esférica también en el campo de gravedad. El volumen de la gota (del segmento esférico) es igual a:

$$V = \frac{\pi}{6}(3r_1^2 H + H^3).$$

El área de la superficie esférica de la gota S_{LG} y el área de su contacto con la superficie sólida S_{SL} son iguales, respectivamente, a:

$$S_{LG} = \pi (H^2 + r_1^2),$$
$$S_{SL} = \pi r_1^2.$$

Además,

$$H^2 + r_1^2 = 2rH,$$
$$\frac{r-H}{r} = \cos\vartheta.$$

Sea que el borde de la gota se desplaza y tiene lugar la variación del área de todas las tres superficies de separación (manteniéndose la esfericidad de la superficie). A partir de la condición de constancia de su volumen ($\delta V = 0$) se puede escribir:

$$\delta V = \pi r_1 H \delta r_1 + \frac{\pi}{2} r_1^2 \delta H + \frac{\pi}{2} H^2 \delta H = 0 \qquad \text{(III—17)}$$

de donde se infiere que

$$\delta H = -\frac{2r_1 H}{r_1^2 + H^2}\delta r_1.$$

La variación de la energía libre del sistema es igual a

$$\delta \mathcal{F}_s = \sigma_{SG}\delta S_{SG} + \sigma_{SL}\delta S_{SL} + \sigma_{LG}\delta S_{LG}, \qquad \text{(III—18)}$$

en este caso

$$\delta S_{SL} = -\delta S_{SG} = 2\pi r_1 \delta r_1, \quad \delta S_{LG} = 2\pi r_1 \delta r_1 + 2\pi H \delta H.$$

Al equilibrio del sistema le corresponde el mínimo de la magnitud $\mathcal{F}_s$, o sea, la igualdad a cero del incremento (de la variación) de la energía libre:

$$\delta \mathcal{F}_s = (\sigma_{SL} - \sigma_{SG})\, 2\pi r_1 \delta r_1 + \sigma_{LG}\,(2\pi r_1 \delta r_1 + 2\pi H \delta H) = 0.$$

Al sustituir el valor de δH, obtendremos:

$$-(\sigma_{SL} - \sigma_{SG}) = \sigma_{LG}\left(1 - \frac{H^2}{r_1^2 + H^2}\right) = \sigma_{LG}\left(1 - \frac{2H^2}{2rH}\right) = \sigma_{LG}\,\frac{r-H}{r}$$

[1]) Humectación y los efectos capilares en las condiciones de imponderabilidad se estudiaban por I. Paddey [11] en Inglaterra.

Por consiguiente,

$$\sigma_{SG} - \sigma_{SL} = \sigma_{LG} \cos \vartheta,$$

es decir, volvemos otra vez a la ecuación de Young (III—16).

Cabe señalar que para gotas muy pequeñas una aportación notable a la energética de la humectación la puede hacer la energía excesiva del perímetro de humectación, la llamada tensión lineal $\varkappa$. Esta magnitud puede ser tanto positiva, como negativa; para $\varkappa > 0$, cuando el perímetro de humectación tiende a contraer complementariamente la gota, el ángulo interfacial ϑ debe aumentar con la disminución del radio del perímetro de humectación r_1, y para $\varkappa < 0$ este ángulo debe disminuir. El signo y el valor de la tensión lineal $\varkappa$ vienen determinados por las particularidades de interacción de las fases en contacto cerca del perímetro de humectación [12].

En dependencia de los valores del ángulo interfacial de equilibrio se diferencian los siguientes casos.

1. El ángulo interfacial es agudo: $\vartheta < 90°$, es decir, $\cos \vartheta > 0$; en este caso se habla de *la humectación* (o «humectación limitada») de la superficie con el líquido.

2. El ángulo interfacial es obtuso: $\vartheta > 90°$, es decir, $\cos \vartheta < 0$; en este caso se habla sobre la *no humectación* (o «humectación mala») de la superficie.

3. No se establece el ángulo interfacial de equilibrio, y la gota se esparce en una película fina, hablándose entonces, sobre la «humectación (mojadura) total», o sobre *el esparcimiento.*

De acuerdo con la ecuación de Young a la humectación le corresponde la condición $\sigma_{SG} > \sigma_{SL}$; a la no humectación, $\sigma_{SG} < \sigma_{SL}$, y al esparcimiento, $\sigma_{SG} > \sigma_{SL} + \sigma_{LG}$. La magnitud $W_{esp} = \sigma_{SG} - \sigma_{SL} - \sigma_{LG}$ respesenta la variación de la energía del sistema cuando la unidad de superficie del cuerpo sólido se cubre de una capa plana de líquido; esta magnitud puede considerarse como *trabajo de esparcimiento* o como fuerza motriz del proceso de esparcimiento, o sea, como fuerza aplicada perpendicularmente a la unidad de longitud del perímetro de humectación a lo largo de la superficie del sólido. A veces, dicha magnitud lleva el nombre de *coeficiente de esparcimiento.*

Al confrontar la ecuación de Young (III—16) con la definición del trabajo de adhesión W_a (III—1) insertada en el § 1 tenemos

$$\cos \vartheta = \frac{W_a - \sigma_{LG}}{\sigma_{LG}}. \qquad \text{(III—19)}$$

Esta expresión da la posibilidad de determinar experimentalmente el trabajo de adhesión W_a en la interfase del sólido y del líquido. Al sustituir la tensión superficial del líquido por su trabajo de cohesión $W_{coh} = 2\sigma_{LG}$, la ecuación de Young puede representarse en la forma de

$$\cos \vartheta = \frac{2W_a - W_{coh}}{W_{coh}}. \qquad \text{(III—20)}$$

A la no humectación le corresponde la condición $W_a < \frac{1}{2} W_{coh}$; a la humectación, $\frac{1}{2} W_{coh} < W_a < W_{coh}$, y al esparcimiento del líquido por el sólido, $W_a > W_{coh}$; el coeficiente de esparcimiento puede definirse como la diferencia de los trabajos de adhesión y de cohesión: $W_{esp} = W_a - W_{coh}$.

Puesto que en el vacío todas las fases condensadas se atraen, el trabajo de adhesión es una magnitud positiva de principio ($W_a > 0$) y, por consiguiente, $\cos \vartheta > -1$, es decir, el ángulo ϑ es siempre menor que 180°. Por regla general, el ángulo interfacial en el sistema líquido — sólido — gas no supera 150°.

Ateniéndose a la expresión (III—20), una buena humectación y esparcimiento son posibles para el trabajo de adhesión grande (cuando las naturalezas molecu-

lares del líquido y del sólido son próximas) y para el trabajo de cohexión bajo (cuando es pequeña la tensión superficial del líquido). En concordancia con ello, los hidrocarburos y otros líquidos orgánicos con pequeña tensión superficial mojan bien prácticamente cualesquiera sólidos. Por el contrario, los metales líquidos (con baja actividad química) que tienen altos valores de la tensión superficial (del orden de 10^3 mJ/m^2) mojan bien tan sólo superficies no oxidadas de los metales sólidos. Los metales activos —los «desoxidantes» (por ejemplo, el titanio, el manganeso, el circonio)— son capaces de mojar también algunos óxidos.

El agua —que es un líquido con el trabajo de cohesión relativamente alto en virtud de la polaridad de sus moléculas— humecta bien los óxidos y se esparce en algunos silicatos, pero no moja la parafina y polímeros organofluóricos.

Como se ha señalado en el § 1 del presente capítulo, el trabajo de adhesión refleja el grado de compensación de las fuerzas moleculares no saturadas del

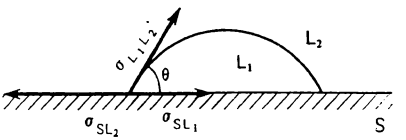


Fig. III—12. Equilibrio de las fuerzas de tensión superficial durante la humectación selectiva

líquido y del sólido durante su contacto; el cosϑ—magnitud paralela a dicho trabajo—también refleja el grado de afinidad o, como se dice con frecuencia, de «filia» de la superficie del sólido con respecto al líquido (liofilia). Así, por ejemplo, las superficies polares que se mojan bien por el agua son hidrófilas, mientras que las superficies de los hidrocarburos sólidos (parafina, polietileno) y, especialmente de los polímeros organofluóricos que el agua humectá mal son hidrófobas. Por cuanto la magnitud ϑ viene determinada no solamente por el trabajo de adhesión del líquido, sino también por su trabajo de cohesión, la comparación de los ángulos interfaciales creados por los diferentes líquidos en la superficie del sólido no permite juzgar unívocamente sobre la energética de la humectación desde el punto de vista de las propiedades del sólido dado; así, por ejemplo, las superficies de los cuerpos polares se mojan bien tanto por el agua, como por los hidrocarburos.

Es más significativa, en este sentido, la comparación de los ángulos interfaciales durante *la humectación selectiva*, es decir, cuando se establece el equilibrio entre la superficie de separación de los líquidos inmiscibles, por ejemplo, del agua (L_1) y del hidrocarburo (L_2), por una parte (fig. III—12), y la superficie sólida, por otra. En este caso, se marca el ángulo interfacial en la dirección del líquido más polar (que tiene mayor tensión superficial), aquí, precisamente, del agua:

$$\cos\vartheta = \frac{\sigma_{SL_2} - \sigma_{SL_1}}{\sigma_{L_1L_2}}. \qquad \text{(III—21)}$$

Si cada uno de los líquidos, por separado, moja la superficie sólida dada, entonces, durante su contacto simultáneo con dicha superficie sólida, entre éstos se revela una competición. Como resultado, se establece aquel ángulo interfacial que corresponde a la mejor humectación por el líquido cuya «filia» con la superficie sólida en cuestión es mayor. Si el agua humecta selectivamente

la superficie mejor que el hidrocarburo, es decir, $\vartheta < 90°$, la superficie se denomina *hidrófila* (*oleófoba*); si la superficie se moja mejor por un hidrocarburo no polar, es decir, $\vartheta > 90°$, semejante superficie del sólido lleva el nombre de *hidrófoba* (*oleófila*). Durante la humectación selectiva, a diferencia de la humectación al aire, el ángulo ϑ puede tomar, de principio, cualesquiera valores desde 0 hasta 180°; en el primer caso, el líquido más polar se esparce por la superficie del cuerpo sólido, desalojando el líquido menos polar; en el segundo caso, por el contrario, la fase líquida no polar hace que el líquido polar abandone, completamente, la superficie sólida.

En la práctica, sobre la hidrofilia o la hidrofobia de la superficie se juzga, con frecuencia, basándose en la medición de los ángulos interfaciales formados por la gota de agua en la superficie dada, al aire. El material expuesto demuestra que este enfoque no es lo suficientemente estricto y no permite juzgar acerca de la oleofilia u oleofobia de la superficie. Para la humectación selectiva el valor del ángulo interfacial, como se advierte de la expresión (III—21), caracteriza de modo directo la diferencia de las tensiones superficiales en el límite de separación del sólido con dos líquidos.

A las sustancias con superficie hidrófila pertenecen el cuarzo, el vidrio, los óxidos y los hidróxidos de metales, minerales oxidados, etc. De ejemplo de objetos con superficie hidrófoba pueden servir los hidrocarburos sólidos y sus derivados fluorados, el follaje de las plantas, el caparazón quitinoso de los insectos, la piel de los animales.

Entre los fenómenos característicos en los sistemas dispersos relacionados con la humectación selectiva se puede mencionar la infiltración de las emulsiones a través de filtros porosos. Si el filtro de dispersión gruesa se moja selectivamente por las gotas de la fase dispersa de la emulsión, estas gotas pueden pegarse a la superficie del material del filtro y retenerse. El filtro altamente disperso que se moja de modo selectivo por el medio de dispersión también es capaz de retener las gotas de emulsión cuyo tamaño es mucho mayor que el diámetro de los poros: las gotas no pueden pasar a través de un filtro semejante, puesto que para hacerlo se necesita su fuerte deformación que da lugar a la aparición de una alta presión capilar. La primera variante se utiliza a veces para librar el petróleo del agua emulsionada en éste (véase también el § 3 del capítulo X): el petróleo se somete a filtración a través de un filtro hidrófilo de dispersión gruesa; la filtración a través de un filtro hidrófobo de poros finos permite depurar la gasolina eliminando el agua.

De una importante característica cuantitativa de la energética de humectación y, al mismo tiempo, también del carácter de la superficie sólida (su hidrofilia e hidrofobia, la oleofilia y oleofobia) sirve *el calor de humectación*, o sea, la candidad de energía desprendida durante la humectación de una unidad de superficie del sólido, igual a la diferencia de energías superficiales totales de los límites de separación de las fases sólido — gas y sólido — líquido. Esta magnitud se utiliza con especial amplitud para caracterizar la humectación de cuerpos de poros finos y de polvos. De acuerdo con Rebínder, la relación de los calores de humectación de las superficies sólidas o por el agua ($\mathcal{H}_{ag}$) y por el hidrocarburo ($\mathcal{H}_m$) sirve de característica de la hidrofilia de la superficie: para las superficies hidrófilas $\beta = \mathcal{H}_{ag}/\mathcal{H}_m > 1$, y para las hidrófobas, $\beta < 1$. Así, por ejemplo, para el carbón activado $\beta \approx 0{,}4$ (superficie hidrófoba), para el cuarzo $\beta \approx 2$ (superficie hidrófila), para el almidón $\beta \approx 20$ (fuertemente hidrófila). Además, en ambos casos, durante el contacto con el agua y con el hidrocarburo el efecto térmico de la humectación puede referirse a la unidad de masa del polvo (adsorbente) y, por lo tanto, se elimina la necesidad de medir la superficie del polvo que se investiga.

Retornando otra vez al análisis de la influencia que la naturaleza del medio ejerce sobre la humectación, examinemos más detalladamente el caso en que la interacción en el límite sólido—líquido caracterizada por el trabajo de adhesión W_a está relacionada tan sólo con la manifestación de las fuerzas de dispersión. Esta situación tiene lugar durante la humectación de superficies de energética baja, a saber, de parafinas sólidas, de polietileno, etc. De conformidad con lo expuesto anteriormente (en el § 1), se puede suponer que la tensión superficial de un sólido no polar viene condicionada, principalmente, por su componente dispersa, es decir, $\sigma_{SG}^{n} = 0$ y $\sigma_{SG} = \sigma_{SG}^{d}$. Entonces, de acuerdo con la expresión (III—9), para la tensión interfacial en el límite sólido —líquido se puede escribir:

$$\sigma_{SL} = (\sqrt{\sigma_{SG}^{d}} - \sqrt{\sigma_{LG}^{d}})^2 + \sigma_{LG}^{n}. \qquad \text{(III—22)}$$

De aquí se advierte que por cuanto las componentes dispersas de la tensión superficial de las fases polares y no polares se diferencian no muy fuertemente (véase el § 2 del capítulo I), la tensión superficial en el límite entre el sólido no polar y el líquido polar se determina, fundamentalmente, por la componente no dispersa de la tensión superficial de este último σ_{LG}^{n}.

Al sustituir esta expresión en (III—16), obtenemos:

$$\cos\vartheta = -1 + 2\frac{\sqrt{\sigma_{SG}\sigma_{LG}^{d}}}{\sigma_{LG}}. \qquad \text{(III—23)}$$

Tsisman llevó a cabo investigaciones referentes a la humectación por una serie de líquidos orgánicos de la superficie de los polímeros con energía superficial baja (teflón, polietileno), así como de metales y vidrios cubiertos de capas de adsorción saturadas de sustancias tensoactivas. Estas investigaciones demostraron que para los líquidos pertenecientes a diferentes series homólogas la extrapolación de la dependencia $\cos\vartheta$ (σ_{LG}) al valor de $\cos\vartheta = 1$ da aproximadamente la misma magnitud de σ_{LG}. A esta magnitud σ_{LG} correspondiente al ángulo de contacto nulo Tsisman le dio el nombre de *tensión superficial crítica de humectación* σ_{cr} [13].

Por consiguiente, de acuerdo con la definición, la tensión superficial crítica de humectación es igual a la tensión superficial del líquido para la cual tiene lugar la transición desde la humectación limitada a la total. Por cuanto el valor de la tensión superficial crítica de humectación no depende de las propiedades de los líquidos, sino se determina tan sólo por la naturaleza de la superficie sólida, Tsisman propuso utilizar la magniud σ_{cr} para la característica de las propiedades superficiales del sólido. En particular, la tensión superficial crítica de humectación de los polímeros y de las películas de adsorción de las sustancias orgánicas resulta sumamente sensible a la composición de los grupos funcionales que salen a la superficie exterior, como asimismo a la densidad del empaquetamiento de las moléculas de la fase sólida en la capa superficial.

El valor de la tensión superficial crítica hallado basándose en la medición de los ángulos interfaciales puede utilizarse también para la evaluación de la energía superficial σ_{SG} de los cuerpos sólidos de energética baja. En efecto, durante la humectación de una superficie no polar con un líquido **no polar**, cuando las tensiones superficiales de ambas fases se determinan, en lo fundamental, por las componentes dispersas $\sigma_{SG} = \sigma_{SG}^{d}$ y $\sigma_{LG} = \sigma_{LG}^{d}$, la expresión (III—23) toma la siguiente forma:

$$\cos\vartheta = -1 + 2\sqrt{\frac{\sigma_{SG}}{\sigma_{LG}}}. \qquad \text{(III—23a)}$$

En estas condiciones, la tensión superficial crítica de humectación σ_{cr} se encuentra próxima a la energía superficial del sólido $\sigma_{cr} \approx \sigma_{SG}$; de este modo, esta última magnitud puede hallarse por las mediciones del ángulo interfacial ϑ para una serie de líquidos no polares con la extrapolación de la dependencia lineal $\cos\vartheta$ $(\sigma_{LG}^{-1/2})$ a $\cos\vartheta = 1$. Semejantes determinaciones ofrecieron, por ejemplo, para el polietileno el valor de cerca de 31 mJ/m^2.

Si una superficie no polar con la energía superficial determinada de esta manera se moja con un líquido polar cuya tensión superficial σ_{LG} es conocida (por ejemplo, con agua), entonces, a partir del valor del ángulo interfacial correspondiente a la humectación de esta superficie por el líquido, de conformidad con la expresión (III—23), es posible hallar la componente dispersa de la tensión superficial del líquido polar σ_{LG}^{d}. Así, por ejemplo, para el agua

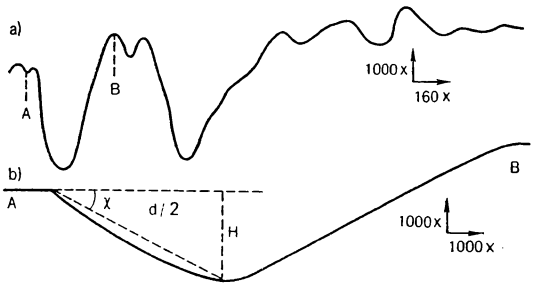


Fig. III—13. Microrrugosigrama de la porción de superficie de cinc (*a*) y descifrado esquematizado de la porción AB de este rugosigrama (*b*)

este valor constituye de 20 a 25 mJ/m^2; la componente no dispersa de la energía superficial del agua σ_{LG}^{n} está cerca de 50 mJ/m^2, respectivamente. Precisamente esta última magnitud, «no compensada» en el límite entre el agua y el hidrocarburo líquido, condiciona la tensión interfacial $\sigma_{L_1L_2} = \sigma_{ag/m}$ de cerca de 50 mJ/m^2.

En la humectación de los sólidos por los líquidos ejerce gran influencia el **estado de la superficie del sólido**, en particular, su microgeometría (rugosidad). La superficie de los sólidos reales nunca es idealmente lisa. En la fig. III—13, *a* se representa el microrrugosigrama de una porción de la superficie del cinc tomado en el microrrugosígrafo con aguja de diamante (el aumento vertical es de 1000x, y el horizontal, de 160x), y en la III—13, *b*, el «descifrado» esquematizado de la porción AB de este rugosigrama. En forma aproximada, el relieve de la superficie puede considerarse como un conjunto de microestrías de profundidad H y de anchura d; $H = (d/2)\,\mathrm{tg}\chi$, donde χ es el ángulo entre la superficie plana idealizada y la pared lateral de la estría. Cuando existe rugosidad, la superficie real del sólido S_{verd} es mayor que la superficie idealizada S_{id}. La relación entre el área real de la superficie y su proyección sobre la superficie plana idealizada se denomina *coeficiente de rugosidad*:

$$k_{rug} = \frac{S_{verd}}{S_{id}} = \frac{d/\cos\chi}{d} = \frac{1}{\cos\chi}. \qquad \text{(III—24)}$$

El aumento del área verdadera de la superficie del sólido implica el correspondiente incremento de la aportación a la energética de humectación de los límites de separación sólido — líquido y sólido — gas.

De acuerdo con Wentzel y Deriaguin, en el caso de contacto del líquido con la superficie del cuerpo sólido real, la expresión para el trabajo de adhesión debe

escribirse en la siguiente forma:

$$W_a = k_{rug} (\sigma_{SG} - \sigma_{SL}) + \sigma_{LG}, \qquad (III-25)$$

entonces, el valor promediado («eficaz») del coseno del ángulo interfacial es igual a

$$\cos \vartheta_{ef} = \frac{k_{rug} (\sigma_{SG} - \sigma_{SL})}{\sigma_{LG}} = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG} \cos \chi} = \frac{\cos \vartheta}{\cos \chi}. \qquad (III-26)$$

De la expresión insertada se ve que durante la humectación del sólido por el líquido la rugosidad de la superficie mejora la mojadura (el ángulo ϑ_{ef} disminuye), mientras que cuando el líquido no moja la rugosidad de la superficie empeora esta cualidad (el ángulo ϑ_{ef} aumenta).La condición $\chi = \vartheta$ resulta suficiente para que la humectación se transforme en esparcimiento. Este fenómeno se utiliza, por ejemplo, en los procesos de soldadura y encolado, cuando por medio del pulido con esmeril no solamente se logra eliminar las impurezas, sino

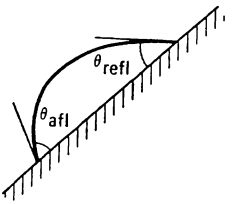


Fig. III—14. Forma de la gota en la superficie inclinada

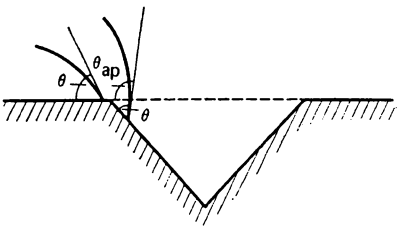


Fig. III—15. Esparcimiento de la gota por la superficie rugosa

también se imparte la rugosidad. Al mismo tiempo, las investigaciones experimentales demuestran que la influencia que la rugosidad de la superficie ejerce sobre la mojadura es más complicada de lo que se puede deducir a partir del examen aproximado que hemos expuesto. Este hecho está relacionado, en particular, con que la rugosidad de la superficie, especialmente, la formada por un sistema de estrías paralelas (lo que es típico para las superficies sometidas a tratamiento mecánico) intensifica los fenómenos de histéresis durante la humectación.

Se denomina *histéresis de la humectación* la capacidad del líquido de formar durante el contacto con el sólido varios ángulos de contacto estables (metaestables que, por su valor, se distinguen del de equilibrio. Por ejemplo, el ángulo interfacial formado al aplicar una gota de líquido a la superficie sólida resulta mayor que el ángulo que aparece cuando una burbuja de aire se pone en contacto con la misma superficie situada en el líquido dado. La histéresis del ángulo interfacial se manifiesta patentemente si la superficie del sólido con la gota aplicada se encuentra inclinada: en este caso el ángulo en la parte inferior de la gota (*ángulo de «aflujo»* ϑ_{afl}) resulta mucho mayor que el ángulo en la parte superior de la gota (*ángulo de «reflujo»* ϑ_{refl}, véase la fig. III—14). La histéresis de la humectación puede estar relacionada con la adsorción de las impurezas en la superficie, con su heterogeneidad química y con otros factores.

La influencia de la rugosidad de la superficie sobre los fenómenos de histéresis puede explicarse de la siguiente forma. Cuando la gota se acerca al borde de la estría o del rasguño y comienza a «escurrir» en éstos, el ángulo interfacial ϑ_{ap} aparente con respecto a la superficie plana idealizada del sólido (línea de trazos en la fig. III—15) debe aumentar considerablemente en comparación con el

verdadero ángulo interfacial ϑ. Para un gran número de estrías en la superficie del sólido esto conduce a la diferencia entre el ángulo medio de aflujo y el de reflujo.

Cuando la solubilidad de la sustancia del cuerpo sólido en el líquido humectante es considerable, es posible una causa más de los fenómenos de histéresis, a saber, la variación del perfil de la superficie del sólido durante el contacto con la fase líquida. Se trata de que durante la humectación no se realiza la condición de la total compensación de todas las tensiones superficiales; como se advierte de la fig. III—10, la componente vertical del vector σ_{LG} no encuentra compensación desde el lado de las tensiones superficiales de otras dos superficies. Durante el contacto de la gota del líquido con la fase sólida insoluble en dicho líquido, esta componente vertical del vector σ_{LG} se equilibra por la reacción elástica del sólido. Un cuadro distinto se observa al aplicar una gota de líquido a la superficie de otro líquido: en este caso todas las fases son fácilmente movibles, y a la condición de equilibrio corresponde la completa igualdad vectorial que lleva el nombre de *ecuación de Neumann*:

$$\vec{\sigma}_{L_1G} + \vec{\sigma}_{L_2G} + \vec{\sigma}_{L_1L_2} = 0. \quad (III-27)$$

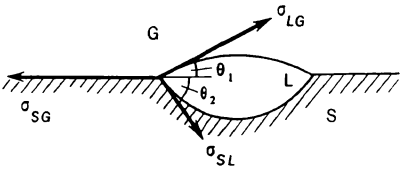


Fig. III—16. Equilibrio completo de la gota en la superficie sólida (según Neumann)

Condiciones similares pueden realizarse también para la gota de líquido en la superficie del sólido si existe una solubilidad notable de éste en la sustancia de la fase líquida: en este caso, la difusión a través del líquido es capaz de llevar el sistema al estado de verdadero equilibrio descrito por la ecuación de Neumann:

$$\vec{\sigma}_{LG} + \vec{\sigma}_{SG} + \vec{\sigma}_{SL} = 0. \quad (III-27a)$$

En este caso, en la superficie de la fase sólida se forma paulatinamente un hoyo, y la superficie de separación del sólido con el líquido también adquiere forma esférica (fig. III—16). Entonces, para describir el equilibrio es necesario introducir dos ángulos: ϑ_1, entre la superficie de la gota y la continuación de la superficie de separación sólido — gas, y ϑ_2, entre el límite de separación de las fases sólida y líquida y la continuación de la superficie sólido — gas. El equilibrio en el plano de la superficie de la fase sólida se define por la condición:

$$\sigma_{SG} = \sigma_{LG} \cos \vartheta_1 + \sigma_{SL} \cos \vartheta_2. \quad (III-27b)$$

En el plano perpendicular es válida la relación

$$\sigma_{LG} \operatorname{sen} \vartheta_1 = \sigma_{SL} \operatorname{sen} \vartheta_2. \quad (III-27c)$$

Los ángulos ϑ_1 y ϑ_2 pueden determinarse después de la congelación del líquido en la probeta cortada tomada perpendicularmente a la línea de humectación. Para la tensión superficial conocida del líquido σ_{LG}, las mediciones de estos dos ángulos dan la posibilidad de hallar simultáneamente tanto la tensión superficial de la fase sólida σ_{SG}, como la tensión interfacial σ_{LG}; este método se denomina *método de la «gota neu ra»*.

Procesos análogos de variación del perfil de la superficie del sólido durante el contacto con la fase líquida pueden operarse también en los lugares de afloramiento (salida a la superficie) de los bordes de los granos. En este caso, a lo largo del borde del grano se forma una estría. Para los granos idénticos por

su composición y por la orientación respecto al límite entre éstos, la condición de equilibrio en el vértice de esta estría se define por la relación

$$\cos\frac{\varphi}{2} = \frac{\sigma_{b.gr}}{2\sigma_{SL}}, \qquad \text{(III—28)}$$

donde φ es el llamado *ángulo diedro* (fig. III—17).

Si la energía superficial libre interfacial del límite de separación de las fases sólida y líquida es pequeña, mientras que la energía del borde del grano $\sigma_{b.gr}$ es grande, entonces puede cumplirse la condición de Gibbs — Smith:

$$\sigma_{b.gr} \geqslant 2\,\sigma_{SL}. \qquad \text{(III—29)}$$

En este caso, es ventajoso desde el punto de vista termodinámico, que la fase líquida penetre a lo largo del borde del grano dando lugar a la formación de

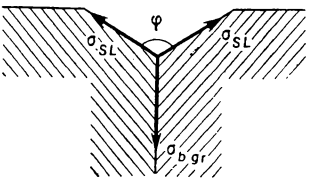


Fig. III—17. El ángulo diedro de equilibrio φ durante la formación de la estría de decapado

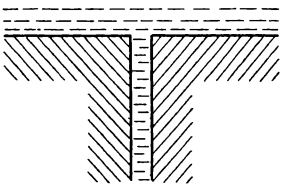


Fig. III—18. Formación de una capa intercalada líquida entre los granos del policristal al observarse la condición de Gibbs—Smith

una fina capa líquida intermedia (fig. III—18). Semejante difusión de la fase líquida por los bordes de los granos de los materiales policristalinos se ha observado en una serie de sistemas (por ejemplo, Zn — Ga, Cu — Bi, NaCl — H_2O); hay motivos para suponer que con este fenómeno está relacionada una serie de procesos geológicos, por ejemplo, el transporte de las sustancias en la Tierra que conduce a la formación de yacimientos.

Regresemos a la cuestión que hemos abordado brevemente antes acerca del comportamiento de **una gota de líquido en la superficie de otro líquido.** Ante todo, cabe señalar que al cumplirse la regla de Antónov el trabajo de esparcimiento W_{esp} es igual a cero y, por consiguiente, también son iguales a cero los ángulos ϑ_1 y ϑ_2. Debido a ello, ángulos interfaciales finitos sólo pueden formarse para los líquidos que no se someten a la regla de Antónov. Así, por ejemplo, para el sistema sulfuro de carbono — agua el trabajo de esparcimiento es negativo:

$$W_{esp} = \sigma_{L_1G} - \sigma_{L_2G} - \sigma_{L_1L_2} = 72{,}5 - 31{,}5 - 48 = -7 \text{ mJ/m}^2,$$

a lo que corresponden los valores finitos de los ángulos ϑ_1 y ϑ^2. Una situación especial puede tener lugar para los sistemas en los cuales la regla de Antónov se observa, pero la sustancia de una de las fases hace disminuir fuertemente la tensión superficial de la otra fase, por ejemplo, al aplicar una gota de alcohol octílico a la superficie de agua pura; en este caso, en las condiciones de no equilibrio, cuando la capa de adsorción en la superficie no tiene tiempo para formarse, puede realizarse el esparcimiento con un trabajo considerable W_{esp}.

Para el alcohol octílico semejante valor no equilibrado («inicial») del trabajo de esparcimiento es igual a $W_{esp} = 72{,}75 - 27{,}5 - 8{,}25 = 37$ mJ/m². Después del establecimiento del equilibrio, cuando las fases llegan a ser mutuamente saturadas, y en la superficie del agua se forma la capa de adsorción del alcohol

octílico, el trabajo de esparcimiento se acerca a cero: se cumple la regla de Antónov.

Como señaló Frumkin, también durante la humectación del sólido se debe tomar en consideración la posibilidad de la formación en su superficie de una capa de adsorción o de una película fina en equilibrio con la fase líquida macroscópica; la formación de esta capa puede efectuarse ya sea a costa de transferencia de la sustancia de la fase líquida a través del vapor, o bien, por el mecanismo de difusión (migración) de las moléculas de líquido por la superficie del sólido.

Para concluir, detengámonos someramente en **las leyes cinéticas de humectación y esparcimiento**: en la variación del radio de la superficie mojada r_1 con el tiempo. Si el volumen V de la gota aplicada a la superficie del sólido es constante, el aumento del radio de la gota conduce a la disminución de su espesor medio $h = V/\pi r_1^2$. Como se ha señalado antes, durante **el esparcimiento** por unidad de la longitud del perímetro de la gota actúa una fuerza igual a W_{esp}. Esta fuerza, en lo fundamental, se compensa por la fuerza de la resistencia viscosa de la fase líquida que se esparce. De acuerdo con los datos de Goriunov, N. Pertsov, Summ y Schukin, este proceso, por sus leyes generales, se asemeja con el de adelgazamiento de las películas planas simétricas examinado en el capítulo IX; en este capítulo se demostrará que el espesor de la capa de líquido h al salir éste del huelgo plano disminuye con el tiempo t proporcionalmente a $t^{-1/2}$, de modo aproximado; en correspondencia, el radio de la gota resulta proporcional al tiempo en el grado 1/4. Esta dependencia $r_1 \propto t^{1/4}$, en efecto, describe bien en muchas ocasiones la cinética de esparcimiento en la etapa más prolongada del proceso; a título de ejemplo, en la fig. III—19, en coordenadas logarítmicas, se insertan los resultados de la observación del esparcimiento de las gotas de mercurio por el cinc y el plomo que corresponden al valor del exponente del tiempo de cerca de 0,27 [13].

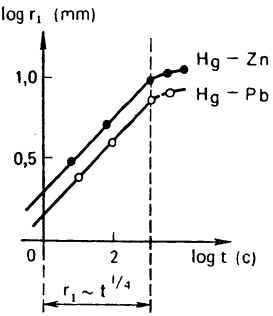


Fig. III—19. Cinética del esparcimiento de la gota de mercurio por el cinc y por el plomo [13]

Para **la humectación limitada** del sólido por el líquido se supone que la superficie de la gota de pequeñas dimensiones conserva la forma esférica, mientras que el aumento, en el tiempo, del área de contacto del líquido con la superficie del sólido está relacionado con la disminución paulatina, en función del tiempo, del ángulo de contacto de aflujo $\vartheta_{afl} = \vartheta_{afl}(t)$ hasta el valor de equilibrio. La fuerza motriz de este proceso por unidad de longitud del perímetro de humectación se determina por la expresión

$$W_{hum} = \sigma_{SG} - \sigma_{SL} - \sigma_{LG} \cos \vartheta_{afl}(t) = \sigma_{LG} [\cos \vartheta_0 - \cos \vartheta_{afl}(t)], \quad \text{(III—30)}$$

donde ϑ_0 es el ángulo interfacial de equilibrio.

La cinética de la variación del ángulo interfacial y del radio y el área de la superficie mojada relacionados con el primero depende de la viscosidad del líquido, del tamaño de la gota y del grado de aproximación al valor de equilibrio del ángulo interfacial, y en la etapa inicial puede determinarse también por las fuerzas inerciales.

§ 4. Utilización de las sustancias tensoactivas para gobernar los procesos de humectación y de humectación selectiva

La disminución de la tensión superficial de las superficies interfaciales durante la adsorción de sustancias tensoactivas de distinta naturaleza crea la posibilidad de una regulación fina de las condiciones de humectación y de humectación selectiva de las superficies de las fases sólidas por los líquidos. Examinemos los caminos de esta dirección de la humectación en el ejemplo más importante y característico de utilización de las sustancias tensoactivas orgánicas para la hidrofilización y la hidrofobización de las superficies [13—15].

Se pueden destacar dos caminos principales de utilización de las sustancias tensoactivas para controlar las propiedades de la superficie del sólido: 1) aplicación previa a su superficie de una capa de adsorción fijada con suficiente fuerza que conduce a la modificación de la superficie, y 2) introducción de las sustancias tensoactivas directamente en el líquido (o en uno de los líquidos) en contacto con el cual se encuentra el sólido.

La modificación de la superficie de la fase sólida durante la aplicación previa de la capa de adsorción puede llevarse a cabo por diferentes métodos en dependencia de la naturaleza de la sustancia tensoactiva y del carácter de su interacción con la superficie sólida. Así, por ejemplo, se puede disolver la sustancia tensoactiva en el líquido de polaridad opuesta al sólido dado; en este caso, de acuerdo con la regla de igualación de las polaridades, tendrá lugar la adsorción de la sustancia tensoactiva en la superficie interfacial. De este modo, puede realizarse la hidrofilización de las superficies no polares tratándolas con disoluciones acuosas de sustancias tensoactivas, o viceversa, la hidrofobización de las superficies polares durante la adsorción de las sustancias tensoactivas a partir de la disolución en hidrocarburo. Sin embargo, un método más conveniente de hidrofobización de las superficies polares es la utilización de sustancias tensoactivas susceptibles de quimiosorción en semejantes superficies y a partir de la disolución acuosa, lo que permite evitar la utilización de disolventes hidrocarbonados tóxicos e inflamables. El empleo de sustancias tensoactivas susceptibles de quimiosorción da la posibilidad de conseguir una alta estabilidad de fijación de la capa de adsorción en la superficie del sólido. En este caso, es importante, sin embargo, no «sobreaceitar» la superficie: las disoluciones de sustancias tensoactivas utilizadas deben ser lo suficientemente diluidas para que no se cree una segunda capa con la orientación inversa de las moléculas de sustancias tensoactivas (véase la fig. III—8; § 2). La alta estabilidad de fijación de la capa de adsorción se logra también al usar sustancias tensoactivas macromoleculares que se adsorben irreversiblemente.

Durante la introducción de las sustancias tensoactivas en la fase líquida aplicada a la superficie del sólido la adsorción se realiza en los límites de separación del líquido con el aire y el sólido; puede tener lugar también el proceso, por regla general más lento, de migración de las sustancias tensoactivas por la superficie libre de la fase sólida. La disminución de la tensión superficial del líquido durante la adsorción de las sustancias tensoactivas, de acuerdo con la ecuación de Young (III—16) conduce al crecimiento del valor del cos ϑ, es decir, mejora algo la humectación solamente en el caso del ángulo interfacial agudo formado por el líquido puro en la superficie del sólido. Semejantes sustancias que se adsorben en el límite líquido — vapor desempeñan, por consiguiente, la función de agentes humectantes débiles; con mayor frecuencia se utilizan para mejorar la humectación de las superficies polares con agua. Por

el mecanismo de su acción pertenecen al primer grupo de sustancias tensoactivas, de acuerdo con la clasificación de dichas sustancias propuesta por Rebínder (véase el § 3 del capítulo II).

Una modificación más radical de las propiedades de la superficie ocurre al introducir en la fase líquida sustancias tensoactivas de tres otros grupos capaces de adsorberse enérgicamente en la superficie interfacial. Si tiene lugar la adsorción física de las sustancias tensoactivas correspondiente a la regla de igualación de las polaridades, entonces la humectación de las superficies mejora bruscamente, hasta el paso al esparcimiento. Así, por ejemplo, las superficies de los materiales hidrófobos pueden mojarse por el agua al añadir a ésta las más diversas sustancias tensoactivas susceptibles de adsorberse en la superficie interfacial agua — aceite. Por el contrario, la hidrofobización de la superficie es posible, como ya se ha señalado con anterioridad, durante la introducción en la disolución acuosa de sustancias tensoactivas que experimentan la quimiosorción; este fenómeno se utiliza ampliamente en los procesos de enriquecimiento por flotación de los minerales y se analizará más detenidamente en el siguiente párrafo.

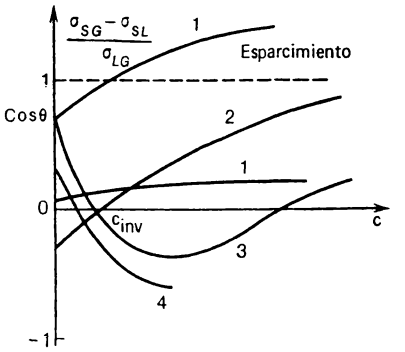


Fig. III—20. Isotermas de hidrofilización (curvas *1*, *1* y *2*) y de hidrofobización (curvas *3* y *4*) de las superficies sólidas por medio de las disoluciones de sustancias tensoactivas

Durante la dirección **de la humectación selectiva** las sustancias tensoactivas pueden introducirse tanto en la fase acuosa (solubles en agua), como en la de aceite (solubles en aceite). En dependencia de la naturaleza de las sustancias tensoactivas aquí puede realizarse tanto la hidrofilización, como la hidrofobización de la superficie.

De característica cuantitativa de los procesos que analizamos puede servir la variación del valor del cos ϑ con la concentración, o bien, en el caso más general que incluye el esparcimiento, la dependencia de la relación de las tensiones superficiales de la concentración

$$(\sigma_{SG} - \sigma_{SL})/\sigma_{LG} \text{ o bien } (\sigma_{SL_2} - \sigma_{SL_1})/\sigma_{L_1L_2}$$

(fig. III—20). Durante **la humectación** con una disolución de sustancia tensoactiva que se adsorbe tan sólo en el límite de separación agua — aire, la variación del ángulo interfacial está relacionada, únicamente, con la dependencia de la tensión superficial del agua respecto a concentración de la disolución. Esta dependencia puede describirse mediante la ecuación de Szyszkowski (II—22), por lo tanto

$$\cos\vartheta = \frac{\sigma_{SG}-\sigma_{SL}}{\sigma_{LG}} = \frac{\sigma_{SG}-\sigma_{SL}}{\sigma_0 - b\ln(Ac+1)}. \qquad \text{(III—31)}$$

Para concentraciones pequeñas (en la zona de Henry; véase el § 2.2 del capítulo II), cuando $\ln(Ac+1) \approx Ac$, se puede escribir con aproximación

$$\cos\vartheta \approx \frac{\sigma_{SG}-\sigma_{SL}}{\sigma_0}\left(1+\frac{Abc}{\sigma_0}\right) = \cos\vartheta_0\left(1+\frac{Abc}{\sigma_0}\right), \qquad \text{(III—31a)}$$

es decir, la dependencia cos ϑ (c) tiene un tramo inicial lineal cuya tangente del ángulo de inclinación es proporcional al coseno del ángulo interfacial ϑ_0, forma-

do en la superficie sólida por el agua pura (véase la fig. III—20, curvas *1* y *1'*); el empleo de semejantes agentes humectantes débiles que rebajan sólo el valor de σ_{LG} es eficaz, únicamente, para una mojadura relativamente buena de las superficies por el líquido puro (agua); en este caso, puede observarse también una transición al esparcimiento (véase la fig. III—20, curva *1* superior).

Si la adsorción de la sustancia tensoactiva tiene lugar tambien en la superficie de separación de un sólido hidrófobo con el agua, entonces la dependencia $\cos\vartheta$ (c) viene determinada tanto por la disminución de la tensión superficial del agua, como por la disminución de la tensión superficial del límite de separación del agua con la fase sólida. Si se supone que a estas dos superficies les es aplicable la ecuación de Szyszkowski con valores próximos de la actividad de adsorción A_{LG} y A_{SL}, se puede escribir

$$\cos\vartheta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL_0} + b\ln(A_{SL}c+1)}{\sigma_{LG_0} - b\ln(A_{LG}c+1)} \approx$$

$$\approx \cos\vartheta_0\left(1 + \frac{A_{LG}bc}{\sigma_{LG_0}}\right) + \frac{A_{SL}bc}{\sigma_{LG_0}}. \qquad \text{(III-32)}$$

La comparación de las expresiones (III—31) y (III—32) demuestra que durante la adsorción de la sustancia tensoactiva a partir de disolución acuosa en ambas superficies agua — aire y agua — fase sólida (véase la fig. III—20, curva *2*) tiene lugar la hidrofilización más eficaz de la superficie del material hidrófobo. El valor de la concentración al cual corresponde $\cos\vartheta = 0$, es decir, la transición de la no humectación a la humectación, se denomina *punto de inversión de la humectación* (c_{inv}).

Durante la quimiosorción de la sustancia tensoactiva a partir de la disolución acuosa en la superficie hidrófila pueden observarse dos puntos de inversión de la humectación: como se ha señalado antes, el aumento inicial del ángulo interfacial puede sustituirse por su disminución debido a la «sobreaceitación» de la superficie (véase la fig. III—20, curva *3*) [15].

Durante **la humectación selectiva** (vale recordar que en este caso el ángulo ϑ se cuenta en la fase más polar: en el agua) para las sustancias tensoactivas solubles en agua las leyes generales de su influencia sobre el $\cos\vartheta$ son análogas a las examinadas antes para la humectación. A diferencia de lo expuesto, las sustancias tensoactivas solubles en aceites son capaces tan sólo de oleofilizar la superficie a costa de su adsorción física o quimiosorción en la superficie polar (véase la fig. III—20, curva *4*). Durante la humectación selectiva de la superficie hidrófoba las sustancias tensoactivas solubles en aceites son susceptibles de adsorción solamente en la superficie agua — aceite; en este caso aumentan el ángulo interfacial. Para la hidrofobización de la superficie el valor de $(\sigma_{SL_2} - \sigma_{SL_1})/\sigma_{L_1L_2}$ puede llegar a ser menor que —1; a ello corresponde el esparcimiento de la fase de aceite por el límite de separación del sólido con el agua y el completo desalojamiento de la última. De modo análogo, durante la total hidrofilización de la superficie la fase acuosa desaloja la de aceite.

Para todas las ocasiones en que la sustancia tensoactiva se introduce directamente en la fase líquida que está en contacto con la superficie sólida, es característica una histéresis marcadamente manifestada de la humectación: la disminución (o el aumento durante la quimiosorción) del ángulo interfacial se opera paulatinamente, a medida que en las nuevas superficies cubiertas de fase líquida la adsorción de la sustancia tensoactiva tiene tiempo de realizarse. Es particularmente sustancial el papel perteneciente a la cinética de la adsorción y a la difusión de las sustancias tensoactivas cuando con la ayuda de dichas sustancias se gobierna la impregnación capilar; en este caso, de acuer-

do con los datos de Churáiev, la disolución que se absorbe en los capilares se empobrece rápidamente en sustancias tensoactivas debido a la adsorción en sus paredes, de modo que la velocidad del proceso de impregnación puede restringirse por el suministro difusivo de las sustancias tensoactivas a partir del volumen de la disolución hacia los meniscos en los poros.

Todos los métodos enumerados de empleo de las sustancias tensoactivas para gobernar la humectación y la humectación selectiva, así como para la modificación de la superficie se utilizan ampliamente en la técnica [16, 17].

Aquí, en primer lugar, conviene destacar la utilización de las sustancias tensoactivas como las llamadas «sustancias textiles auxiliares» en la mayoría de las etapas de transformación de todas las fibras naturales y sintéticas. Entre éstas se encuentran: el lavado de la lana bruta; la «aceitación», o sea, la hidrofobización de las fibras con el fin de proteger su superficie contra deterioros y disminuir la adherencia de éstas; la «suavización», es decir, la modificación adsortiva de la tela; el empleo de sustancias tensoactivas en los procesos de teñido de las telas y de estampado en éstas de dibujos, así como la utilización de tipos tan especiales de tratamiento de las telas como la aplicación de recubrimientos antiestáticos (que impiden la electrización) e «hidrofobizantes» (hidrófugos).

La modificación de la superficie de los sólidos se aplica ampliamente para la regulación de las propiedades superficiales de los rellenos de las gomas, de los polímeros sintéticos y de otros materiales (véase más detalladamente en el capítulo XI). La aplicación de las capas de adsorción «hidrofobizantes» que modifican la superficie se utiliza para prevenir la aglutinación de polvos higroscópicos (abonos), para la protección de los metales contra la corrosión y en otros procesos.

La introducción de sustancias tensoactivas en el agua, en las disoluciones acuosas y en las emulsiones para mejorar la humectación de diferentes superficies encuentra amplio empleo durante el tratamiento de las plantas con pesticidas. Este proceder está relacionado con el hecho de que la superficie de las hojas de las plantas es hidrófoba, y para mejor adherencia de las gotas de los pesticidas es necesaria la hidrofilización de las hojas. Las sustancias tensoactivas se introducen también en la composición de las colas preparadas sobre la base de agua, en particular, emulsivas. Las adiciones de sustancias tensoactivas mejoran la humectación de las superficies con el agua durante la extinción de los incendios; este factor es de especial importancia durante la extinción de los incendios en las turberas por cuanto la superficie de la turba seca es hidrófoba, y el agua sin sustancias tensoactivas no se embebe en ésta. Las disoluciones acuosas de agentes humectantes se emplean también con el fin de disminuir la formación de polvo en las minas de carbón. La hidrofilización de las superficies es precisa, además, al aplicar capa fotosensible a los materiales fotográficos y cinematográficos.

La dirección de la humectación selectiva con la ayuda de las sustancias tensoactivas hidro- y oleosolubles constituye la base de muchos procesos tecnológicos; entre éstos, uno de los más importantes es *la extracción del petróleo.* El petróleo —que es una mezcla, compleja por su composición, de sustancias entre las cuales se hallan sustancias tensoactivas macromoleculares naturales, por ejemplo, los asfaltenos— yace en rocas hidrófilas junto con agua fuertemente salina. La adsorción en las rocas de los componentes tensoactivos conduce a su oleofilización y a la humectación selectiva por el petróleo, con la particularidad de que los sectores de rocas hidrofobizadas se alternan con los hidrófilos que están en contacto con el agua.

Después de la perforación del pozo, por regla general, resulta necesario

facilitar el acceso del petróleo a éste, o, como dicen los especialistas, «destapar el colector». Para lograr este objetivo puede ayudar la inyección, al pozo, de una disolución de sustancia tensoactiva susceptible de quimiosorción y capaz de hidrofobizar los sectores hidrófilos de las rocas, con lo cual se facilita el acceso del petróleo al pozo por las grietas y canales capilares. Durante la subsiguiente explotación del pozo lo más importante es asegurar la extracción más plena posible del petróleo a partir del estrato; lamentablemente, incluso en las condiciones más favorables se consigue extraer no más de 50 a 70% del petróleo y, con frecuencia, tan sólo de 30 a 40% y menos.

Para aumentar el grado de extracción del petróleo a partir de las rocas se recurre a la llamada inundación fuera del campo: a una serie de pozos auxiliares que rodean el pozo central de explotación se inyectan agua, disoluciones de sustancias tensoactivas o composiciones complejas llamadas «disoluciones micelares» (véase el § 4 del capítulo VIII) que mejoran la humectación selectiva de las rocas con el agua, contribuyendo con ello a desplazar el petróleo hacia el pozo de explotación.

En la dirección de la humectación selectiva se basan los procesos de lavado, de eliminación de las impurezas no polares a partir de las superficies polares (véase más detalladamente el § 6 del capítulo X). Entre otros ejemplos de regulación de la humectación selectiva se puede nombrar la impresión offset en la cual se utiliza la diferencia en la humectación por la tinta de los elementos de impresión y de los espacios (blancos): los elementos de impresión se someten a hidrofobización en la forma que lleva la imagen, mientras que los blanco entre dichos elementos quedan hidrófilos. La tinta preparada a base de hidrocarburos, sin tocar los blancos, moja selectivamente los elementos de impresión y, después, se transfiere de éstos al papel.

Un procedimiento tecnológico interesante de utilización de la quimiosorción de las sustancias tensoactivas solubles en agua para la hidrofobización de la superficie de los polvos hidrófilos es la fabricación de pigmentos para las pinturas al óleo. Los pigmentos altamente dispersos se obtienen por medio de tal o cual reacción química en la fase acuosa; en la disolución se introduce una sustancia tensoactiva soluble en agua y susceptible de quimiosorción que somete a hidrofobización la superficie del pigmento. Esto permite, de inmediato, hacer pasar el pigmento a la fase de aceite.

En el presente párrafo se han insertado solamente algunos de los ejemplos más representativos e importantes de dirección de la humectación con la ayuda de sustancias tensoactivas orgánicas [1]). En el siguiente párrafo se analizará más detalladamente uno de los procesos más difundidos de la técnica moderna basado en la regulación fina de la humectación, a saber, el enriquecimiento de los minerales por flotación.

§ 5. Flotación

Uno de los procesos tecnológicos empleados en gran escala, proceso que se basa en la utilización de la humectación es el enriquecimiento y la separación por flotación de las rocas. Se distinguen las flotaciones por espuma, por aceite y en película. El fundamento de todos los tipos de flotación lo constituye la diferencia en la humectación de las partículas de la ganga y del mineral valioso

[1]) Aquí no tenemos la posibilidad de tocar una serie de otras ramas donde la humectación también tiene mucha importancia, por ejemplo, la humectación en los sistemas de altas temperaturas con la participación de sustancias tensoactivas de otra naturaleza: óxidos, sales y silicatos que ejercen una influencia sustancial, en muchos casos todavía no aclarada definitivamente, en los procesos como la interacción del acero con la escoria y otros muchos.

que se extrae por la fase líquida. En las flotaciones por espuma y en película la roca valiosa mal humectada por el agua se concentra en el límite agua—aire, y la ganga bien mojada pasa al agua. En la flotación por espuma la roca desmenuzada se agita enérgicamente en el agua a través de la cual se burbujea aire. Las partículas del mineral valioso (relativamente pequeñas por su tamaño) se captan por las burbujas de aire que en forma de espuma ascienden a la superficie del agua, de donde esta espuma se quita mecánicamente y se suministra para su sucesiva transformación. Durante la **flotación en película** las partículas de la roca desmenuzada se vierten en la superficie del agua corriente, con la particularidad de que las partículas del mineral valioso quedan en la superficie del agua, mientras que las de la ganga descienden al fondo. Menos frecuentemente se utiliza la flotación por aceite en la cual para el arrastre de las partículas del mineral valioso se utilizan gotitas de aceite, es decir, la formación de espuma se sustituye por la formación de una emulsión.

Examinemos más detalladamente las bases de la flotación tomando a título de ejemplo la flotación por espuma[1]. Supongamos que en el límite entre el agua y el aire —plano o perteneciente a una burbuja lo suficientemente grande— está colocada una partícula esférica de radio r (fig. III—21). En ausencia de la fuerza de gravedad al equilibrio le corresponde

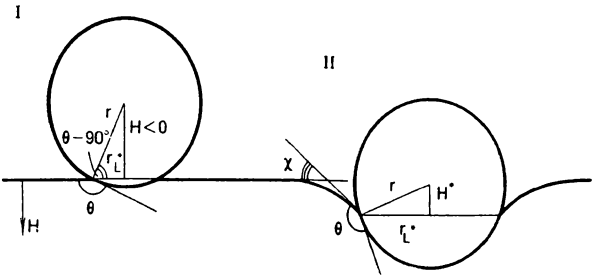


Fig. III—21. Disposición de una partícula esférica hidrófoba en la superficie del agua teniendo en cuenta (I) y sin tener en cuenta (II) la acción de la fuerza de gravedad

una posición tal (posición I) en que el ángulo entre la superficie plana del agua y la superficie de la partícula es igual al ángulo de contacto de humectación ϑ. La distancia desde la superficie del agua hasta el plano diametral horizontal es igual en este caso a $H = r \cos \vartheta$. Cuando la superficie de la partícula se moja con agua ($\vartheta < 90°$), la magnitud H es positiva, y la partícula, más que a la mitad, está sumergida en el agua; cuando nos encontramos con la no humectación ($\vartheta > 90°$), la magnitud H es negativa, y la partícula se sumerge en el agua solamente de un modo insignificante. El radio de la circunferencia de humectación formado por el borde del menisco es igual a $r_L = r \operatorname{sen} \vartheta$.

Si la densidad de la partícula es mayor que la del agua, entonces, por acción de la fuerza de gravedad, la partícula se sumerge en el agua, y la superficie del agua se «comba» formando con la horizontal el ángulo χ; esta circunstancia conduce a la variación de los valores de H y de r_L. Considerando (en ausencia de histéresis) que el ángulo de humectación permanece constante, para los nuevos valores H^* y r_L^* (posición II) se puede escribir:

$$H^* = r \cos (\vartheta - \chi); \quad r_L^* = r \operatorname{sen} (\vartheta - \chi).$$

Puesto que en ambas expresiones entra de modo explícito χ, resulta que en el examen ulterior es conveniente utilizar precisamente el ángulo χ como parámetro variable (en lugar de H^*).

La fuerza de flotación que se engendra es igual a

$$F = 2\pi r_L^* \sigma_{LG} \operatorname{sen} \chi = 2\pi r \operatorname{sen} (\vartheta - \chi) \operatorname{sen} \chi \, \sigma_{LG}.$$

El valor máximo de la fuerza de flotación ($F_{máx}$) tendrá lugar a condición de que

$$\frac{dF}{d\chi} = 2\pi r \sigma_{LG} [\operatorname{sen} (\vartheta - \chi) \cos \lambda - \operatorname{sen} \chi \cos (\vartheta - \chi)] = 2\pi r \sigma_{LG} \operatorname{sen} (\vartheta - 2\chi) = 0,$$

o sea, cuando $\chi = \vartheta/2$.

[1]) Véase, por ejemplo: [12, 18].

De aquí, para el peso máximo de la partícula $F_{máx}$ (teniendo en cuenta la fuerza ascencional de Arquímedes) hallamos:

$$F_{máx} = 2\pi r \sigma_{LG} \operatorname{sen}^2 (\vartheta/2). \qquad \text{(III—33)}$$

De la expresión (III—33) se desprende que la flotación es posible para cualquier ángulo finito $\vartheta > 0$, pero que la fuerza de flotación es tanto menor cuanto menor es el valor del ángulo interfacial [1].

Para la realización práctica de la flotación es necesario que la fuerza de flotación sea mayor que la de gravedad de las partículas. Esta finalidad se consigue por la elección óptima de las dimensiones de las partículas durante el machacado de la roca. Las partículas del mineral valioso y de la ganga que se separan y que se distinguen por el ángulo interfacial de humectación tienen, de ordinario, tamaños cercanos; si las partículas de la ganga son mucho menores que las del mineral valioso, resultará que las primeras también se someterán a flotación a pesar de los pequeños valores de ϑ e impedirán el enriquecimiento.

La alta eficacia del método de enriquecimiento por flotación de los minerales, así como la posibilidad de separar con la ayuda de la flotación incluso minerales próximos por sus propiedades químicas contenidos en las menas poliminerales se asegura debido a la utilización de diversas sustancias tensoactivas que hidrofobizan selectivamente la superficie del mineral sometido a flotación e hidrofilizan los minerales que no se someten a flotación (o viceversa). A raíz de que la superficie específica de las rocas que se someten a enriquecimiento por flotación es relativamente pequeña, el consumo de sustancias tensoactivas —reactivos de la flotación— no es grande y puede constituir un centenar de gramos por una tonelada de roca. Esta circunstancia permite utilizar sustancias tensoactivas incluso relativamente complejas y caras para la regulación fina de las propiedades superficiales de los minerales que se separan.

Los reactivos de flotación empleados en este proceso por su mecanismo de acción se dividen en los siguientes grupos:

1. **Colectores**, o «**recogedores**»; se trata de sustancias tensoactivas que, por regla general, son susceptibles de quimiosorción en la superficie del mineral sometido a flotación e hidrofobizan («aceitan») dicha superficie. La especificidad química claramente marcada de la quimiosorción asegura la posibilidad de llevar a cabo la flotación selectiva, o sea, separar consecutivamente los distintos minerales a partir de menas poliminerales. Como colectores se emplean, preferentemente, las sustancias tensoactivas aniónicas para los minerales de carácter básico, y las catiónicas, para los silicatos. Durante el enriquecimiento y separación de las menas sulfurosas polimetálicas intervienen como colectores efectivos las sustancias tensoactivas aniónicas que contienen los grupos —SH (grupo tiol, o sulfhidrilo), =S (grupo tiónico, o tiocetona) y su combinación. A estas sustancias pertenecen los xantogenatos $\left[ROC\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup S \\ \diagdown S\end{matrix}\right]^- Me^+$ y los tiofosfatos, o sea, los llamados reactivos de flotación aéreos $\left[(RO)_2P\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup S \\ \diagdown S\end{matrix}\right]^- Me^+$ capaces de formar con los metales di y polivalentes compuestos difícilmente solubles. De un ejemplo interesante de la utilización fina de los colectores sirve la separación por flotación de los minerales tan cercanos por sus propiedades como halita (NaCl) y silvina (KCl) a partir de su mezcla llamada silvinita; la

[1] Además de las condiciones de humectación, en el proceso físico-químico complejo de flotación un papel considerable lo pueden desempeñar los procesos de acercamiento de las partículas y de las burbujas con la ruptura del medio que se encuentra entre éstas, así como los fenómenos de histéresis durante la humectación.

flotación se lleva a cabo en una disolución acuosa saturada de sales, sirviendo de colectores las aminas superiores u otras sustancias tensoactivas.

2. **Activadores** de la acción de los colectores que, con frecuencia, no son tensoactivos; se trata, preferentemente, de electrólitos que modifican la superficie de las partículas y facilitan la adsorción (la quimiosorción) de las sustancias tensoactivas-colectoras, por ejemplo, el sulfuro de sodio durante la flotación de los minerales oxidados de los metales no ferrosos. De activadores en las sustancias que aseguran el valor prefijado del pH de la disolución y, un estado determinado de ionización de la superficie de las partículas minerales.

3. **Depresores**, o sea, sustancias tensoactivas o electrólitos inorgánicos que intensifican la humectación con el agua de aquellos minerales que no deben someterse a flotación. Como depresores se utilizan ampliamente el almidón, la dextrina, la carboximetilcelulosa y otras sustancias humectantes. Para prevenir la flotación de la ganga de silicatos se emplea el vidrio líquido.

4. **Espumantes** débiles (a veces, desempeñan su papel los propios colectores) que aseguran la formación de espuma moderadamente estable capaz de retener en su seno las partículas minerales. La capa de espuma debe contener la menor cantidad posible de agua con tal de facilitar el ulterior tratamiento.

Actualmente, se somete a la flotación la mayoría de las menas, y a medida que se agotan los yacimientos más ricos incrementa cada vez más el papel que pertenece al enriquecimiento por flotación. A este procedimiento se someten incluso los minerales relativamente baratos como carbón y azufre.

Bibliografía

1. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985
   Deriaguin B.V., Churaev N.V., Muller V.M. Fuerzas superficiales (en ruso).
2. Hildebrand J.H., Scott R.L. Regulur Solutiones. Englewood Cliffs, New York, 1962.
3. Fowkes F.M. Chemistry and Physics of Interfaces, Am. Chem. Sol. Publ. 1971.
4. Devis J.T., Rideal E.K. Interfacial Phenomena Acad. Press. New York, 1961.
5. Rideal E.K. An Introduction to Surface chemistry Cambridge 1930.
6. Adsorbtion at Interfaces Ed. by K.L. Mittal Am. Chem. Sol. Symp. Scr. 8, 234/1975.
7. Rosen M. Surfactants and Interfacial Phenomena New York: Willey and Sons 1978
8. Tanford C. The Hydrophobic Effect. Wiley-Interscience, New York, 1980.
9. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1981.
   Abramzon A.A. Sustancias tensoactivas (en ruso).
10. Тарасевич Ю. Н. Природные адсорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наукова Думка, 1981.
    Tarasievich Yu.N. Absorbedores naturales en los procesos de depuración de aguas (en ruso).
11. Wetting, Sprend and Adhesion. Ed. by J.F. Paddey Acad. Press. London New York, 1978.
12. Шелудко А. Коллоидна химия. София, Държавно издателство «Наука и изкуство», 1958.
13. Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Наука, 1976.
    Summ B. D., Goriunov Yu. V. Fundamentos físico-químicos de humectación y escurrimiento.
14. Ребиндер П. А. Поверхностно-активные вещества. М.: Знание, 1961.
    Rebinder P.A. Sustancias tensoactivas (en ruso).
15. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. М.: Наука, 1978.
    Rebinder P.A. Fenómenos superficiales en los sistemas dispersos (en ruso).
16. Поверхностно-активные вещества. Справочник. Под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевого. Л.: Химия, 1979.
    Sustancias tensoactivas. Prontuario. Red. A.A. Abramzon y G.M. Gaevoi (en ruso).
17. Schwarz A.M., Perry J.W., Berch J. Surface Active Agents and Detergents. Interscience, New York, 1958.
18. Глембоцкий В. А. Основы физико-химии флотационных процессов. М.: Недра, 1980.
    Glembotski V.A. Fundamentos de la química física de los procesos de flotación (en ruso).

Capítulo IV

FORMACION DE SISTEMAS DISPERSOS

Los sistemas dispersos ocupan una posición intermedia entre los sistemas heterogéneos macroscópicos y las disoluciones moleculares que son sistemas homogéneos. Esta circunstancia implica la posibilidad de que los sistemas dispersos se engendren por dos caminos: por *dispersión de las fases macroscópicas* (el camino de formación por dispersión) y por *condensación a partir de las verdaderas disoluciones o de los sistemas homogéneos unicomponentes* (formación por condensación).

En la mayoría de los casos la formación de los sistemas dispersos requiere la inversión de trabajo: ya sea del suministrado desde fuera, por ejemplo, en forma de trabajo mecánico, o bien, a costa de desarrollo de procesos internos (incluyendo los químicos) en el propio sistema. Los sistemas dispersos surgidos de este modo son no equilibrados desde el punto de vista termodinámico y exigen para su existencia, algo prolongada, una estabilización especial. De lo contrario, el sistema resulta inestable: en dicho sistema no puede conservarse un tamaño algo estable de las partículas o la distribución de las partículas por sus dimensiones; las partículas se agrandan, lo que lleva a la destrucción del sistema disperso hasta su división en fases macroscópicas. Semejantes sistemas dispersos carentes de equilibrio desde el punto de vista termodinámico, se denominan *liófobos*.

A diferencia de los sistemas liófobos existe una clase de sistemas dispersos capaces de engendrarse como resultado de una dispersión espontánea (es decir, sin consumo de trabajo mecánico suministrado desde fuera) de la fase macroscópica. Estos sistemas dispersos están en equilibrio termodinámico y no necesitan una estabilización complementaria; los sistemas de este tipo llevan el nombre de *liófilos*. Las leyes generales de formación y las propiedades de los sistemas dispersos liófilos se analizarán detenidamente en el capítulo VIII.

El presente capítulo trata, preferentemente, las cuestiones de formación de los sistemas dispersos liófobos; en este caso se supone que su estabilización está asegurada de uno u otro modo. Aquí, a la par de exponer los fundamentos de termodinámica de los sistemas dispersos, la máxima atención se presta a la teoría de la formación por condensación de dichos sistemas en los procesos de separación de una nueva fase a partir del sistema metaestable inicial. Las leyes generales de dispersión se examinan prevalecientemente en el último capítulo, el XI, dedicado a la mecánica físico-química.

§ 1. Fundamentos de la termodinámica de los sistemas dispersos

Analicemos el proceso de formación de un sistema disperso por la vía de dispersión de la fase macroscópica, tomando como ejemplo la separación de una partícula esférica de radio r a partir de la fase macroscópica A que se encuentra en estado I correspondiente a la zona de estabilidad de esta fase. En el esquema

(fig. IV—1) a este proceso le corresponde la transición del estado I al estado II.

La formación de la partícula, siendo constantes la presión y la temperatura, requiere un consumo de trabajo igual a la variación del potencial termodinámico de Gibbs del sistema $\Delta\mathcal{G}_{I\to II}$. Por cuanto durante el proceso de dispersión el estado físico y la composición química de la fase macroscópica A no varían, el trabajo de formación de la partícula (trabajo del proceso de dispersión) W_d viene determinado, totalmente, por los gastos energéticos para la formación de la superficie nueva $S = 4\pi r^2$. Partiendo de la definición de la tensión superficial σ (véase el capítulo I), el trabajo W_d puede expresarse como

$$W_d = \Delta\mathcal{G}_{I\to II} = 4\pi r^2\sigma. \quad \text{(IV—1)}$$

Para las partículas no esféricas la expresión (IV—1) puede escribirse en un aspecto más general:

$$W_d = \Delta\mathcal{G}_{I\to II} = \alpha d^2\sigma \quad \text{(IV—2)}$$

donde d es la dimensión lineal de las partículas (diámetro, longitud de la arista del cubo, etc.), y α, el coeficiente de la forma (para las partículas esféricas $\alpha = \pi$).

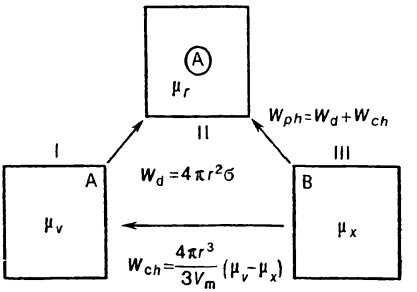


Fig. IV—1. Esquema del análisis de la termodinámica de formación de una partícula de la fase dispersa

El potencial químico μ_r de la sustancia de la partícula (estado II) resulta aumentado en comparación con el potencial químico μ_V de la fase estable inicial (estado I) en la magnitud

$$\mu_r - \mu_V = \frac{d(\sigma S)}{dN} = \frac{\sigma d(4\pi r^2)}{d\left(\frac{4}{3}\pi r^3/V_m\right)} = \frac{2\sigma V_m}{r}, \quad \text{(IV—3)}$$

donde N es la cantidad (en moles) de sustancia que forma la partícula esférica, y V_m, el volumen molar de la sustancia en la partícula. Llegaremos a esta misma relación al multiplicar la presión capilar $\Delta p = 2\sigma/r$ por el volumen molar V_m (la sustancia se considera incompresible).

Examinemos ahora los fundamentos termodinámicos de formación de los sistemas dispersos en las condiciones en que la aparición de la fase dispersa viene acompañada de variación del estado físico o de la composición química de la fase dispersa en comparación con la fase macroscópica inicial, es decir, cuando el proceso se acompaña de transformación de fase (aparición de gotas de líquido en el vapor o en el otro líquido, de cristales en la masa fundida o en la disolución, etc.).

Para simplificar, analicemos la formación de una partícula unicomponente a partir de cierta fase macroscópica (y no obligatoriamente unicomponente) B (estado III) que se encuentra a la misma presión. El potencial químico de la sustancia examinada μ_x en la fase B se diferencia del potencial químico de la sustancia de la partícula μ_r. A ello le corresponde la transición del sistema desde el estado III hacia el estado II. Por cuanto las fases macroscópicas A y B correspondientes a los estados I y III, respectivamente son distintas (ya sea por su estado físico, o bien, por su composición química), son también distintos los potenciales químicos de la sustancia en estas fases, es decir, $\mu_x \neq \mu_V \neq \mu_r$.

El trabajo de formación de la partícula de la fase dispersa en un proceso de esta índole relacionado con el cambio del estado de fase es igual a la variación del potencial $\mathcal{G}$ al pasar del estado III al estado II, o sea, $W_{ph} = \Delta\mathcal{G}_{III\to II}$.

Por otra parte, esta magnitud puede representarse como suma de variaciones del potencial $\mathcal{G}$ durante la transición del estado III al estado I y, luego, del estado I al estado II, es decir, $\Delta\mathcal{G}_{III\to II} = \Delta\mathcal{G}_{III\to I} + \Delta\mathcal{G}_{I\to II}$. Aquí $\Delta\mathcal{G}_{III\to I}$ corresponde al trabajo de transferencia de N moles de sustancia desde la fase B (estado III) hacia la fase macroscópica estable A (estado I), o sea, al trabajo «químico» W_{ch}:

$$W_{ch} = \Delta\mathcal{G}_{III\to I} = \frac{4\pi r^3}{3V_m}(\mu_V - \mu_x). \qquad \text{(IV—4)}$$

La magnitud $\Delta\mathcal{G}_{I\to II} = W_d$ viene definida por la expresión (IV—1).

En su totalidad, la expresión para el trabajo de formación de la partícula durante la transformación de fase puede anotarse como

$$W_{ph} = W_d + W_{ch} = \Delta\mathcal{G}_{III\to II} = 4\pi r^2\sigma + \frac{4\pi r^3}{3V_m}(\mu_V - \mu_x). \qquad \text{(IV—5)}$$

Por consiguiente, la magnitud del trabajo (W_{ph}) de formación de la partícula de la fase dispersa a partir de la fase macroscópica de otro estado físico o de otra composición química se diferencia de la magnitud del trabajo de formación de las partículas a partir de la fase macroscópica que se encuentra en el mismo estado físico y tiene la misma composición (W_d) en el valor del trabajo «químico» (W_{ch}) que depende de la diferencia de los potenciales químicos de la sustancia en las fases macroscópicas A y B y está relacionado con la energía de transición de fase.

Es de gran importancia, especialmente durante la descripción de los procesos de engendramiento de las nuevas fases, el caso de formación de partículas de la fase dispersa en las condiciones de equilibrio de los estados III y II al cual corresponde la igualdad de los potenciales químicos:

$$\mu_x = \mu_r. \qquad \text{(IV—6)}$$

A continuación veremos que este equilibrio es inestable; tales son, precisamente las condiciones de aparición de los *gérmenes críticos de la nueva fase*, condiciones que expondremos en el siguiente párrafo. En el último caso (para $\mu_x = \mu_r$) la expresión (IV—5) para el trabajo de formación de partículas toma la siguiente forma:

$$W_{ph} = W_c = 4\pi r_c^2\sigma + \frac{4\pi r_c^2}{3V_m}(\mu_V - \mu_r) = 4\pi r_c^2\sigma - \frac{4\pi r_c^3}{3}\frac{2\sigma}{r_c} = \frac{1}{3}\sigma S_c; \qquad \text{(IV—7}$$

esta relación, por primera vez, fue obtenida por Gibbs. De este modo, para la condición de equilibrio (inestable) de la partícula y de la disolución madre el trabajo de formación de la partícula constituye 1/3 del trabajo de formación de su superficie: $W_{ph} = 1/3W_d$, en tanto que 2/3 W_d se compensan por el trabajo «químico» relacionado con la ventaja energética de la transición de fase. Teniendo en cuenta este factor, la expresión general (IV—5) para la magnitud W_{ph} puede representarse también en la forma de

$$W_{ph} = \frac{1}{3}\sigma S + \frac{4\pi r^3}{3V_m}(\mu_r - \mu_x); \qquad \text{(IV—}$$

para $\mu_x = \mu_r$, esta expresión se transforma en (IV—7), y para $\mu_x = \mu_V$, (IV—1). Con arreglo a los sistemas multicomponentes, la expresión (IV— debe anotarse en la siguiente forma:

$$W_{ph} = \frac{1}{3}\sigma S + \sum_i (\mu_{ir} - \mu_{ix}) N_i, \qquad \text{(IV—}$$

donde la suma se realiza por todos los i componentes. En adelante, para mayor sencillez, se analizarán, preferentemente, los sistemas unicomponentes.

Anteriormente, se han examinado las relaciones termodinámicas que describían el «acto unitario» de formación de los sistemas dispersos: *la separación de una sola partícula* de la fase dispersa. El paso desde el análisis de la termodinámica de formación de una partícula individual hacia la evaluación de la variación de la energía libre durante la aparición del *sistema disperso* que contiene una multitud de partículas requiere tener en cuenta su número. Con este fin, en las expresiones que determinan el trabajo que se consume, se introduce como factor el número de partículas $\mathcal{N}_1$ formadas en el volumen dado del sistema. Sin embargo, el análisis más completo demuestra que aquí se añade otro factor muy importante: la participación de las partículas en el movimiento térmico, o sea, la entropía del sistema coloidal.

En papel perteneciente a los factores entrópicos relacionados con el movimiento térmico de las partículas coloidales se toma en consideración (por excelencia, en su forma no explícita) también durante el análisis de las propiedades cinético-moleculares de los sistemas dispersos (véase el capítulo V). Volmer, por primera vez, examinó el papel del movimiento térmico de las partículas como factor de formación y estabilidad de los sistemas coloidales. Sin embargo, el intento hecho por March de confrontar directamente el trabajo de formación de la superficie y el factor entrópico no tuvo éxito debido a que se refería tan sólo a los sistemas con altos valores de la energía interfacial σ.

Las ideas de Volmer fueron utilizados por Rebínder; en los trabajos de Schukin y Rebínder [1] se da un análisis general y consecutivo del papel que el factor entrópico desempeña en la estabilidad de los sistemas dispersos, análisis que determinó los caminos de las investigaciones ulteriores en esta dirección.

Siguiendo el esquema lógico de Schukin y Rebínder, evaluemos el incremento de entropía durante la formación del sistema disperso en el proceso de dispersión de una fase macroscópica estable. Para lograrlo, consideremos el sistema disperso que contiene $\mathcal{N}_1$ partículas (o $N_1 = \mathcal{N}_1/N_A$ moles de partículas) en N_2 moles de disolvente como una disolución ideal o regular[1]). En este caso, el aumento de la entropía durante la formación del sistema disperso puede expresarse como el aumento de la entropía durante el mezclado:

$$\Delta\mathcal{S} = R\left(N_1 \ln \frac{N_1+N_2}{N_1} + N_2 \ln \frac{N_1+N_2}{N_2}\right) =$$

$$= k\left(\mathcal{N}_1 \ln \frac{N_1+N_2}{N_1} + N_2 N_A \ln \frac{N_1+N_2}{N_2}\right). \qquad \text{(IV—9)}$$

En un sistema coloidal real el número de partículas de la fase dispersa es mucho menor que el número de moléculas de disolvente, es decir, $N_1/N_2 \ll 1$: así, por ejemplo, para el contenido en volumen de partículas de la fase dispersa (de radio $r \sim 10^{-8}$ m) de cerca de 0,1% la relación N_1/N_2 constituye $\approx 10^{-8}$. Este hecho da la posibilidad de escribir la expresión para la entropía de la formación del sistema coloidal, de modo aproximado, en la siguiente forma:

$$\Delta\mathcal{S} \approx k\mathcal{N}_1\left(\ln \frac{N_2}{N_1} + 1\right) \qquad \text{(IV—9a)}$$

o bien

$$\Delta\mathcal{S} \approx k\beta\mathcal{N}_1, \qquad \text{(IV—9b)}$$

---

[1]) Observemos que en los artículos originales citados se usan otras designaciones; aquí estas se modifican de acuerdo con el texto del libro.

donde

$$\beta = \left(\ln \frac{N_2}{N_1} + 1\right) \approx \ln \frac{N_2}{N_1} \approx 15 \ldots 30. \qquad \text{(IV—10)}$$

Si la composición y el estado físico de la fase durante el proceso de dispersión no varían, entonces, el cambio total de la energía libre durante la formación del sistema disperso con $\mathcal{N}_1$ partículas equidimensionales de la fase dispersa puede representarse de la siguiente forma:

$$\Delta \mathcal{F} = \mathcal{N}_1 4\pi r^2 \sigma - T\Delta \mathcal{S} \qquad \text{(IV—11)}$$

o, de modo aproximado:

$$\Delta \mathcal{F} \approx (4\pi r^2 \sigma - \beta kT)\mathcal{N}_1. \qquad \text{(IV—11a)}$$

Cuando cambia la composición de la fase, el incremento de la energía libre se escribe en la forma [2]:

$$\Delta \mathcal{F} = \left[\frac{4}{3}\pi r^2 \sigma - \beta kT + \frac{4\pi r^3}{3V_m}(\mu_r - \mu_x)\right]\mathcal{N}_1, \qquad \text{(IV—11b)}$$

donde μ_r y μ_x son los potenciales químicos de la sustancia en la partícula y en la fase macroscópica estable, respectivamente.

Si el incremento de la entropía compensa el aumento de la energía libre relacionado con el desarrollo de la nueva superficie, de modo que $\Delta \mathcal{F} \leqslant 0$, la formación del sistema coloidal resulta un proceso termodinámicamente ventajoso y puede operarse de modo espontáneo. Para la composición constante de las fases, la condición de espontaneidad del proceso de dispersión consiste en

$$4\pi r^2 \sigma \leqslant \beta kT. \qquad \text{(IV—12)}$$

De conformidad con Rebínder y Schukin, esta condición tiene un sentido físico simple: si las partículas poseen dimensiones coloidales y la tensión interfacial es pequeña, entonces resulta posible el desprendimiento espontáneo de las partículas a partir de la fase macroscópica, por cuanto el trabajo invertido en la formación de la nueva superficie se ve compensado por la ganancia de energía como resultado de la participación de las partículas que se forman en el movimiento térmico. El valor crítico de la energía superficial libre específica σ_c por debajo del cual es posible el proceso de dispersión espontáneo es igual a:

$$\sigma_c = \frac{\beta kT}{4\pi r^2} = \frac{\beta}{\alpha}\frac{kT}{d^2} = \beta' \frac{kT}{d^2}, \qquad \text{(IV—13)}$$

donde α es el coeficiente de la forma (véase la relación IV—2), y d, la dimensión lineal de las partículas; $\beta' = \beta/\alpha$. De este modo, el valor de σ_c depende del tamaño y la concentración de las partículas de la fase dispersa que se forman y, a temperatura ambiente, constituye para las partículas con el radio de $\sim 10^{-8}$ m unas décimas o centésimas fracciones de mJ/m^2 (erg/cm^2).

Si la dispersión se engendra espontáneamente a partir de la fase macroscópica para $\sigma < \sigma_c$ (y no revela en este caso la tendencia al fraccionamiento sucesivo de las partículas hasta moléculas individuales), la misma es termodinámicamente estable. Rebínder propuso denominar semejantes dispersiones *sistemas coloidales liófilos.* (Estos sistemas se examinan pormenorizadamente en el capítulo VIII.) En oposición a ello, los *sistemas dispersos liófobos* en los cuales la energía de la interfase supera (de ordinario, en unos órdenes de la magnitud) el valor crítico de σ_c, de principio, son termodinámicamente inestables respecto al proceso de separación en fases macroscópicas y no pueden formarse por medio de su dispersión espontánea. A las propiedades de estos sistemas están dedicados

los capítulos IX y X. Se sobreentiende que, a la par de sistemas liófobos y liófilos típicos, pueden realizarse diversas dispersiones intermedias por la naturaleza de estabilidad, en las cuales, en dependencia del grado de afinidad de la fase dispersa y del medio de dispersión, así como de la concentración y el tamaño de las partículas de la fase dispersa, el papel del movimiento térmico de las partículas puede ser diferente; este modo de abordar la estabilidad de los sistemas dispersos de carácter intermedio viene desarrollado en el § 1 del capítulo IX.

La introducción de la concentración de las partículas de la fase dispersa como una variable independiente aproxima la descripción de las propiedades termodinámicas de los sistemas coloidales y de las disoluciones moleculares (verdaderas), es decir, de los sistemas microheterogéneos y homogéneos. La situación intermedia de los sistemas coloidales dispersos entre los sistemas heterogéneos típicos que incluyen fases macroscópicas y las disoluciones homogéneas conduce a que, a medida que crece el grado de dispersión de las partículas de la fase dispersa, devienen cada vez más sustanciales las particularidades características del estado molecular disperso de la sustancia y, para las partículas más pequeñas, disminuye paulatinamente el papel perteneciente a las propiedades de los sistemas dispersos que las hacen afines a las fases macroscópicas. Así, por ejemplo, a los sistemas de dispersión gruesa es inherente la existencia de una superficie bien conformada de separación de las fases, a la cual puede referirse la energía superficial; en semejantes sistemas las partículas contienen un número lo suficientemente grande de moléculas, para que se pueda hablar acerca de sus propiedades estadísticas (promediadas). Al mismo tiempo, ya en estos sistemas surgen las diferencias características de las propiedades de las partículas con respecto a las fases macroscópicas: el potencial químico de la sustancia de la fase dispersa, como se ha demostrado en el § 3 del capítulo I, comienza a depender de las dimensiones de las partículas.

Al aumentar el grado de dispersión del sistema, cuando el tamaño de las partículas resulta conmensurable con el espesor de la capa superficial, el concepto de energía superficial y, por consiguiente, también de la magnitud σ llega a ser más convencional; como propiedad característica de semejantes sistemas altamente dispersos (coloidales) interviene ahora la creciente importancia de la participación de las partículas de la fase dispersa en el movimiento térmico, es decir, el carácter estadístico del conjunto de un gran número de partículas que forman el sistema. De acuerdo con las palabras de Hill [3], para el estado coloidal la más característica es esta transición desde las propiedades estadísticas de las moléculas que forman una partícula hacia las propiedades estadísticas del conjunto de partículas coloidales.

En los sistemas dispersos esta coincidencia de los rasgos inherentes a los sistemas bi y monofásicos permite considerar dichos sistemas dispersos desde diferentes puntos de vista. Las dispersiones pueden considerarse como sistemas bifásicos con ciertas propiedades particulares, teniendo en cuenta, en este caso, la dependencia del potencial químico de la sustancia de la fase dispersa respecto al grado de dispersión y la entropía del mezclado de las partículas con las moléculas del medio de dispersión. Por otra parte, un sistema altamente disperso (¡no conexo!) puede interpretarse, de modo convencional, también como «disolución coloidal» monofásica con «moléculas-partículas» grandes; en este caso, la energía superficial de un mol de partículas ($6 \cdot 10^{23}$ partículas) puede considerarse como energía libre de su «disolución». Esta convergencia de conceptos (energía superficial — calor de disolución; sistema disperso — disolución, etc.) al pasar de las fases macroscópicas a los sistemas dispersos y coloidales dispersos y, después, a las verdaderas disoluciones sirve de brillante ilustración de cómo la acumulación de cambios cuantitativos del sistema conduce dialécticamente a la aparición de sus estados cualitativamente nuevos y de conceptos que describen estos estados.

Una particularidad sustancial del estado disperso de la sustancia es también el carácter no unívoco —señalado por Hill— de la determinación del potencial químico de la sustancia de la fase dispersa. En efecto, analicemos un sistema disperso, de gran volumen, que contiene «un mol» de partículas ($6 \cdot 10^{23}$ partículas) de radio r. El potencial químico excesivo de la sustancia de la fase dispersa que se considera —con el signo correspondiente— como trabajo de transferencia isotérmica reversible de un mol de sustancia desde el sistema hacia la fase macroscópica (que tiene la misma composición y el mismo estado de agregación) puede determinarse en este caso por medio de dos métodos diferentes de principio: primero, se puede quitar a cada partícula una molécula, dejando, de este modo, invariable el número de partículas, pero cambiando sus dimensiones; segundo, se puede, por el contrario, sustraer del sistema $\Delta N_1 = V_m / \frac{4}{3} \pi r^3$ partículas que contienen un mol de sustancia, sin cambiar el tamaño de las demás partículas. El primer método de determinación de la variación del potencial químico $\Delta\mu_r$ no incluye la consideración del cambio de la entropía en la formación del sistema disperso y es idéntico al método examinado en el § 3 del capítulo I. Por el contrario, el segundo enfoque considera de modo sustancial, en la magnitud $\Delta\mu'_r$, la importancia de los efectos entró-

picos. Diferenciando (IV—11) para $\mathcal{N}_1 = \text{const}$ respecto al número de moles $N_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 \mathcal{N}_1 / V_m$, hallamos $\Delta\mu_r = (2\sigma/r)\, V_m$. Diferenciando la misma relación (IV—11a) respecto al número de moles N_1 para $r = \text{const}$, obtenemos:

$$\Delta\mu_r' \approx \frac{3V_m}{4\pi r^3}\left(4\pi r^2\sigma - \mathrm{kT}\ln\frac{N_2 \mathrm{N_A}}{\mathcal{N}_1}\right). \qquad \text{(IV—14)}$$

Si en el sistema están presentes partículas de diferentes tamaños, resulta que en esta expresión $\mathcal{N}_1 = \mathcal{N}_1(r)$, y el producto $N_2 \mathrm{N_A} = \mathcal{N}_0$ es el número total de «unidades cinéticamente independientes» en el sistema, es decir, de moléculas de disolvente y de partículas de la fase dispersa de todas las dimensiones, incluyendo moléculas disueltas individuales

Estos dos modos de abordar la determinación del potencial químico excesivo de la sustancia de la fase dispersa $\Delta\mu_r$ y $\Delta\mu_r'$ se utilizan para analizar los distintos aspectos del estado de equilibrio del sistema disperso. El primero de éstos fue aplicado en el § 3 del capítulo I al examen del equilibrio de la partícula de la fase dispersa con el medio durante la deducción de la ecuación de Thomson (Kelvin). El segundo enfoque que toma en consideración la participación de las partículas en el movimiento térmico prevé, por lo tanto, la «aparición» y la «desaparición» de la partícula como un todo único, permitiendo describir el equilibrio de las partículas de diferente tamaño en el sistema disperso. A la distribución de equilibrio de las partículas por las dimensiones le corresponde la condición de constancia del potencial químico para las partículas de distintas dimensiones (incluyendo las moleculares), o sea, $\Delta\mu_r' = \text{const}$. A partir de la relación (IV—14) obtenemos la expresión para el número de equilibrio de partículas con el radio[1]) dado r:

$$\mathcal{N}_1(r) = \mathcal{N}_0 \exp\left(-\frac{\Delta\mathcal{F}}{\mathrm{kT}}\right) = \mathcal{N}_0 \exp\left(-\frac{4\pi r^2\sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\mu_x - \mu_V}{V_m}}{\mathrm{kT}}\right). \qquad \text{(IV—15)}$$

Al pasar a la unidad de volumen del sistema disperso, esta expresión puede anotarse en la siguiente forma:

$$n_1(r) = n_0 \exp\left(-\frac{4\pi r^2\sigma - \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\mu_x - \mu_V}{V_m}}{\mathrm{kT}}\right), \qquad \text{(IV—15a)}$$

donde n_1 y n_0 representan el número de partículas de la fase dispersa y el número total de unidades cinéticamente independientes en una unidad de volumen del sistema, respectivamente.

De este modo, el contenido de equilibrio de partículas y su distribución según las dimensiones se describe por la distribución de Boltzmann ordinaria en función de los valores los valores de la energía libre; aquí, la magnitud $\mu_x - \mu_V$ caracteriza el grado de «saturación» del sistema por la fase dispersa (o, en otras palabras, el grado de su metaestabilidad): para $\mu_x = \mu_V$ el sistema está saturado, es decir, se encuentra en equilibrio con la fase macroscópica; para $\mu_x < \mu_V$, la saturación es incompleta, y para $\mu_x > \mu_V$ el sistema está sobresaturado respecto a la fase macroscópica.

De conformidad con (IV—11a), el número de equilibrio de partículas de radio r contenido en una unidad de volumen del sistema coloidal liófilo $n_1(r)$ viene determinado por la expresión

$$\frac{n_1(r)}{n_0} = \exp\left(-\frac{4\pi r^2\sigma}{\mathrm{kT}}\right). \qquad \text{(IV—16)}$$

Esta magnitud puede considerarse como la «solubilidad coloidal» de la sustancia de la fase dispersa en forma de partículas de radio r; la «solubilidad coloidal» total puede determinarse sumando las expresiones de forma (IV—16) para las partículas de todas las dimensiones posibles. Por cuanto la solubilidad coloidal es una función exponencial de la tensión superficial, su magnitud puede variar dentro de unos márgenes muy amplios: la concentración de saturación por las partículas de la disolución coloidal en el caso de valores sumamente

[1]) Para determinar el número de equilibrio total de partículas de distinto radio se suma por todos los valores de los radios desde el tamaño de la molécula hasta ∞. En este caso se debe tener en cuenta que las partículas, por su volumen, se diferencian no menos que en el volumen de una molécula.

pequeños de $\sigma \lesssim \sigma_c$ puede ser bastante grande, mientras que para los valores «ordinarios» de $\sigma \gg \sigma_c$ la misma resulta ínfima (para el tamaño dado de las partículas). Este factor, precisamente, es el que determina la frontera entre los sistemas liófilos y liófobos.

Así, pues, los conceptos analizados reflejan de forma más general la especificidad del estado coloidal disperso, incluyendo en la descripción de las funciones termodinámicas del sistema disperso dos términos distintos por su naturaleza y conmensurables, para las dispersiones coloidales, por el orden de su magnitud: el trabajo de dispersión y la ganancia entrópica relacionada con la incorporación de las partículas al movimiento browniano (es decir, el calor obtenido en el proceso isotérmico a partir del medio ambiente, el «termóstato»).

§ 2. Fundamentos termodinámicos de formación de los gérmenes de la fase nueva

El surgimiento de un sistema disperso como resultado de formación (y del sucesivo crecimiento) de partículas iniciadoras de una nueva fase estable es posible en cualquier sistema metaestable. La metaestabilidad relacionada con el alejamiento del sistema dado de la zona de las condiciones de equilibrio puede provocarse tanto por la desviación en la composición química de las fases (sobresaturación), como debido a las acciones físico-químicas ejercidas sobre el sistema (variación de la temperatura o de la presión).

2.1. Leyes generales de la formación homogénea de gérmenes (según Gibbs—Volmer)

El análisis de las bases termodinámicas de formación de los sistemas dispersos (véase el § 1) demuestra que el engendramiento de partículas de fase dispersa con distinto estado físico (o composición química) en comparación con el medio madre inicial requiere que se realice trabajo el cual, tratándose de una partícula esférica individual de tamaño r, se describe por la expresión (IV—5):

$$W_{ph} = W(r) = 4\pi r^2\sigma - \frac{4}{3}\frac{\pi r^3}{V_m^n}(\mu_x - \mu_V);$$

el índice superior «n» designa la fase **nueva**.

Esta relación refleja el hecho de que el trabajo de formación del germen de una nueva fase depende del grado de metaestabilidad de la fase madre inicial, es decir, del exceso de potencial químico de la sustancia **en la fase inicial** μ_x en comparación con su potencial químico **en la fase macroscópica estable** μ_V: $\mu_x - \mu_V = -\Delta\mu$. La magnitud $-\Delta\mu > 0$ caracteriza el grado de desviación de la fase madre respecto al estado estable (profundidad de penetración en la zona metaestable) y, con arreglo a los sistemas concretos, puede expresarse por medio de los parámetros termodinámicos correspondientes (por ejemplo, presión y temperatura).

En la expresión (IV—5) el primer término es positivo e incrementa con el aumento de r como r^2; el segundo término puede ser negativo (cuando tenemos la sobresaturación, la magnitud $-\Delta\mu$ es mayor que cero) y por su valor absoluto crece como r^3. Esta es la razón de que teniéndose la sobresaturación, en la curva de dependencia $W(r)$ debe existir un máximo. Este máximo corresponde a cierto tamaño crítico r_c de la partícula, o sea, al *germen crítico de una fase nueva.* El germen crítico de tamaño r_c resulta encontrarse en equilibrio (equilibrio inestable) con el medio madre, es decir, para el mismo se observa la condición

$\mu_x = \mu_r$, donde μ_r es el potencial químico de la sustancia en el germen. Para tal partícula, de acuerdo con (I—28), tenemos:

$$\Delta\mu = \mu_V - \mu_x = \mu_V - \mu_r = -\frac{2\sigma}{r} V_m^n.$$

La posición del máximo en la curva $W(r)$ que corresponde al trabajo de formación del germen crítico W_c puede hallarse a partir de la condición de igualdad a cero de la derivada respecto al radio: $dW(r)/dr = 0$ (en este caso la segunda derivada es menor que cero: $d^2W(r)/dr^2 < 0$). De aquí, la dimensión del germen crítico es igual a

$$r_c = \frac{2\sigma V_m^n}{|\Delta\mu|}. \qquad \text{(IV—17)}$$

Al sustituir esta expresión en la (IV—5), llegamos a la ecuación (IV—7) insertada en el párrafo anterior:

$$W_c = 4\pi r_c^2\sigma - \frac{4}{3}\frac{\pi r_c^3}{V_m^n}\frac{2\sigma V_m^n}{r_c} = \frac{4}{3}\pi r_c^2\sigma = \frac{1}{3}\sigma S_c,$$

donde S_c es la superficie del germen crítico. Al sustituir aquí la magnitud r_c por $\Delta\mu$ hallamos también

$$W_c = \frac{16\pi\sigma^3 (V_m^n)^2}{3\,|\Delta\mu|^2}. \qquad \text{(IV—18)}$$

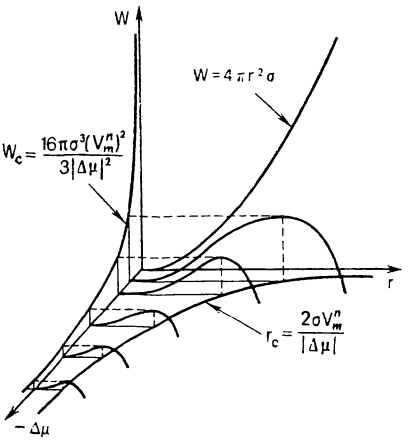


Fig. IV—2. Influencia del grado de metaestabilidad ($-\Delta\mu$) sobre la forma de la barrera energética, el radio (r_c) y el trabajo (W_c) de formación del germen crítico

En ausencia de saturación ($\mu_x = \mu_V$) la dependencia $W(r)$ tiene la forma de parábola: $W(r) = 4\pi r^2\sigma$ (fig. IV—2); en este caso $r_c \to \infty$ y $W_c \to \infty$. Durante la penetración en la zona metaestable ($\mu_x > \mu_V$) en la curva $W(r)$ aparece un máximo, o sea, W_c y r_c tienen valores finitos, y estos valores disminuyen a medida que incrementa la sobresaturación $|\Delta\mu|$. De este modo, el trabajo de formación del germen crítico W_c puede considerarse como la altura de la barrera energética que es necesario salvar para realizar la posibilidad del ulterior crecimiento espontáneo de losgérmenes de la nueva fase. Las partículas de radio $r < r_c$ son inestables y desaparecen, puesto que el trabajo necesario para la formación de su superficie, a medida que r aumenta se acrecienta más rápidamente que la variación del potencial termodinámico de Gibbs del sistema durante la transición de fase. Al aumentar las partículas hasta dimensiones que superan r_c, su crecimiento sucesivo da lugar a la disminución de la energía del sistema: la ganancia de energía debida al cambio del estado de fase de las nuevas porciones de sustancia compensa el trabajo de aumento de la superficie de la partícula, haciéndolo en un grado tanto mayor cuanto mayor es su tamaño. Por esta causa, tales partículas son inestables y crecen espontáneamente; el potencial químico μ_r de la sustancia de la partícula disminuye, tendiendo a igualarse al de la sustancia en la fase macroscópica.

De acuerdo con la ecuación (IV—18), el trabajo de formación del germen crítico es inversamente proporcional al cuadrado de sobresaturación. A raíz de ello, para la aparición espontánea de una nueva fase en el sistema homogéneo es necesaria una sobresaturación considerable. La formación —que se observa con frecuencia— de una nueva fase cuando la saturación es muy pequeña e, incluso, en ausencia de la misma, está relacionada con la existencia de inclusiones ajenas que determinan el desarrollo del proceso por el mecanismo heterogéneo el cual se analizará más tarde, en el apartado 2.6.

Siguiendo la lógica de Skrípov [4, 5], la deducción de las principales ecuaciones que describen la termodinámica de la formación de los gérmenes en los sistemas homogéneos puede abordarse desde posiciones algo distintas. Como antes, seguiremos suponiendo que en el caso de que un germen sumamente pequeño de la nueva fase se crea en el seno de la gran masa de la fase inicial, entonces el estado de la sustancia en la fase madre, prácticamente, no cambia, y toda la variación de la energía del sistema está relacionada con el cambio de estado de la sustancia en el propio germen. En el caso general, para los gérmenes de tamaño arbitrario (incluyendo también los de no equilibrio) la variación de la energía libre del sistema viene condicionada por tres causas:

1) por la aparición de la superficie de separación de la fase vieja y de la nueva, con la energía superficial inherente a aquélla;

2) por el trabajo mecánico relacionado con la variación de la presión dentro del germen en comparación con el medio circundante debido a las fuerzas capilares;

3) por la variación del potencial químico de la sustancia al pasar de la fase vieja a la nueva termodinámicamente más estable.

En correspondencia, el trabajo de formación de un germen esférico de radio r en un sistema unicomponente es igual a

$$W(r) = 4\pi r^2\sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 [p - p^n(r)] + \frac{4\pi r^3}{3V_m^n}[\mu^n(r) - \mu], \qquad \text{(IV—19)}$$

donde p y p^n son las presiones, y μ y μ^n, los potenciales químicos en la fase inicial y la nueva, respectivamente. Las magnitudes μ y μ^n son funciones de las presiones p y p^n, y la dependencia $\mu(p)$ y $\mu^n(p^n)$ se determina por las ecuaciones de estado correspondientes de estas dos fases.

Con el fin de determinar el trabajo de formación W_c del germen crítico r_c que está en equilibrio con respecto al medio madre, se puede hacer uso de las condiciones de equilibrio:

$$\text{mecánico: } p^n(r_c) - p = \Delta p = 2\sigma/r_c, \text{ y}$$
$$\text{químico: } \mu^n(r_c) - \mu = 0.$$

En este caso, la expresión para W_c se escribirá en la forma

$$W_c = 4\pi r_c^2\sigma - \frac{4}{3}\pi r_c^3 \frac{2\sigma}{r_c} = \frac{4}{3}\pi r_c^2\sigma = \frac{1}{3}\sigma S_c,$$

idéntica a la expresión (IV—7), o en la forma

$$W_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3[p^n(r_c) - p]^2}, \qquad \text{(IV—20)}$$

donde la magnitud $[p^n(r_c) - p]$ caracteriza la penetración en la zona metaestable (sobresaturación) expresada, a diferencia de la (IV—18), por medio de la presión; en este caso, el estado inicial se compara con el «nuevo» estado de la sustancia en la partícula, y no con la fase estable.

Las relaciones termodinámicas halladas (IV—17), (IV—18) y (IV—20) que establecen la relación funcional de las magnitudes W_c y r_c con el grado de metaestabilidad de la fase madre inicial no permiten, sin embargo, obtener la evaluación numérica de dichas magnitudes W_c y r_c sobre la base de los parámetros dados referentes a la fase inicial, por cuanto estas relaciones comprenden también los parámetros de los germenes, que mientras tanto se ignoran, de la fase de formación incipiente. Para expresar W_c y r_c valiéndose de los parámetros únicamente de las fases macroscópicas es preciso utilizar las correspondientes

ecuaciones de estado. Es natural que para los distintos tipos de transiciones de fase sea conveniente recurrir a diferentes ecuaciones de estado, en dependencia de la estructura de las fases vieja y nueva.

Examinemos las bases termodinámicas de formación de los gérmenes para una serie de casos concretos de formación de una nueva fase en el seno de la fase metaestable inicial.

2.2. Condensación del vapor sobresaturado

Aquí, como parámetro que caracteriza el estado de la fase metaestable inicial es racional utilizar la presión p [6]. De conformidad con ello, el grado de penetración en la zona metaestable $|\Delta\mu|$ se debe expresar por medio de la desviación de la presión del vapor sobresaturado inicial p'' respecto a la de equilibrio del vapor saturado p_0 (sobre una superficie plana). Si para la presión p_0 el líquido y el vapor se encuentran en equilibrio, los potenciales químicos μ', μ'' de la sustancia en el líquido y en el vapor son iguales:

$$\mu'(p_0) = \mu''(p_0). \qquad \text{(IV—21)}$$

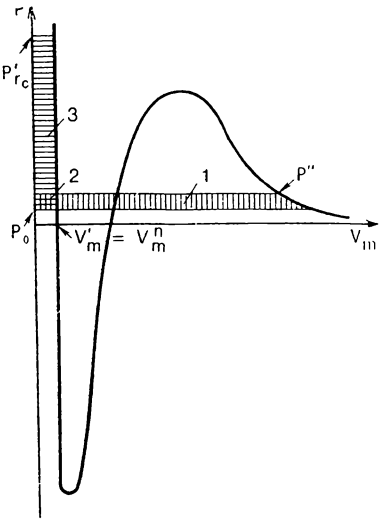


Fig. IV—3. Esquema explicativo para el análisis de las condiciones de equilibrio de una gota de líquido en el vapor

Cuando la presión en el vapor aumenta hasta la magnitud $p > p_0$, el potencial químico de la sustancia en el vapor constituye

$$\mu''(p) = \mu''(p_0) + \int_{p_0}^{p} V''_m(p)\,dp, \qquad \text{(IV—22)}$$

donde la integral representa el área de la figura 1 con rayado vertical (fig. IV—3). Al considerar que el vapor es ideal, utilicemos para éste la ecuación de estado $pV''_m = RT$. Entonces

$$\mu''(p) = \mu''(p_0) + RT \ln \frac{p}{p_0}. \qquad \text{(IV—22a)}$$

El potencial químico de la sustancia en el líquido para la misma presión es igual a

$$\mu'(p) = \mu'(p_0) + \int_{p_0}^{p} V'_m(p)\,dp, \qquad \text{(IV—23)}$$

donde a la integral le corresponde el área del rectángulo pequeño 2 con rayado a cuadros. Como ecuación de estado para el líquido tomamos $V'_m = \text{const}$, es decir, consideramos que el líquido es incompresible. En este caso

$$\mu'(p) = \mu'(p_0) + V'_m(p - p_0). \qquad \text{(IV—23a)}$$

De acuerdo con (IV—21), (IV—22a) y (IV—23a) tenemos:

$$-\Delta\mu = \mu''(p) - \mu'(p) = RT \ln \frac{p}{p_0} - V'_m(p - p_0). \qquad \text{(IV—24)}$$

Por cuanto $V''_m \gg V'_m$, el segundo sumando en la expresión (IV—24) será mucho menor que el primero (compárese la fig. IV—3), y, de forma aproximada, se puede escribir:

$$-\Delta\mu \sim \mathrm{RT} \ln \frac{p}{p_0}. \qquad \text{(IV—24a)}$$

Para el trabajo de formación del germen crítico obtenemos:

$$W_c = \frac{16\pi\sigma^3 (V'_m)^2}{3\left(\mathrm{RT} \ln \frac{p}{p_0}\right)^2}, \qquad \text{(IV—25)}$$

donde la relación $p/p_0 = \alpha$ es la sobresaturación del vapor.

Es natural que tengamos que llegar a esta misma expresión (IV—25) partiendo también de la ecuación (IV—20) en que el grado de penetración en la zona metaestable para el caso de condensación del vapor, que examinamos, está expresado como diferencia de presión del líquido (nueva fase) en el germen crítico $p'(r_c) = p^{\text{n}}(r_c)$ y del vapor (fase inicial) $p'' = p$. Con este fin, la diferencia $p'(r_c) - p''$ debe expresarse mediante los parámetros de la fase inicial: del vapor, exclusivamente. Si el germen crítico del líquido se encuentra en equilibrio con el vapor sobresaturado la presión en el cual es igual a p'', entonces

$$\mu'[p'(r_c)] = \mu''(p''),$$

donde

$$\mu'[p'(r_c)] = \mu'(p_0) + \int_{p_0}^{p'(r_c)} V'_m \, dp,$$

en tanto que el valor de $\mu''(p'')$ viene determinado por la expresión (IV—22a).

Teniendo en cuenta que $\mu'(p_0) = \mu''(p_0)$, se puede escribir:

$$\int_{p_0}^{p'(r_c)} V'_m \, dp = \int_{p_0}^{p''} V''_m \, dp. \qquad \text{(IV—26)}$$

Gráficamente (véase la fig. IV—3), esta expresión corresponde a la igualdad de áreas del rectángulo 3 (con rayado horizontal) y de la figura 1 (con rayado vertical). Valiéndonos de las ecuaciones de estado, escritas antes, para el gas y el líquido, respectivamente, transformemos la ecuación (IV—26) a la forma:

$$V'_m [p'(r_c) - p_0] = \mathrm{RT} \ln \frac{p''}{p_0}. \qquad \text{(IV—27)}$$

Puesto que $V'_m \ll V''_m$, tenemos $p'(r_c) - p_0 \gg p'' - p_0$, por consiguiente, $p'(r_c) - p_0 \approx \approx p'(r_c) - p''$, y tomando en consideración la expresión (IV—27) obtenemos

$$p'(r_c) - p'' \approx \frac{\mathrm{RT}}{V'_m} \ln \frac{p''}{p_0}. \qquad \text{(IV—28)}$$

Al sustituir esta expresión en (IV—20) llegamos, de este modo, otra vez a la expresión (IV—25).

2.3. Cristalización (condensación) a partir de la disolución

De modo análogo puede analizarse también el proceso de separación de la fase sólida o líquida (con el volumen molar V_m) a partir de la disolución cuya saturación es $\alpha = c/c_0$, donde c y c_0 son las concentraciones de las disoluciones sobresaturada y saturada, respectivamente. Si la disolución es próxima a la

ideal, la expresión para el trabajo de formación del germen crítico toma la siguiente forma:

$$W_c = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3\left(\mathrm{RT}\ln\frac{c}{c_0}\right)^2}. \qquad (\mathrm{IV}-29)$$

Para una disolución no ideal en la expresión (IV—29) entrarán coeficientes de actividad.

2.4. Ebullición y cavitación

Cuando se trata de los procesos de ebullición y cavitación los gérmenes de la nueva fase gaseosa (burbujas de vapor) se engendran en el seno de la fase líquida metaestable. Durante la ebullición del líquido en un recipiente abierto (no cerrado) el líquido se evapora hacia un volumen ilimitado (la atmósfera), y la presión del vapor sobre la superficie plana del líquido no aumenta, de modo que el proceso de ebullición se efectúa a presión atmosférica p_{atm}. (En cambio, en un recipiente cerrado, en que una parte considerable de su volumen está ocupada por el líquido, la ebullición es, prácticamente, imposible, puesto que el sistema llegará al equilibrio antes de que se logre la sobresaturación necesaria.) En correspondencia, durante la ebullición la presión $p''(r_c)$ en el germen crítico de radio r_c supera la presión atmosférica en la magnitud $2\sigma/r_c$. Durante la cavitación la formación de las llamadas burbujas de cavitación tiene lugar en las condiciones de extensión del líquido, cuando la presión en éste es negativa: $p' < 0$; el surgimiento y la subsiguiente destrucción con golpe acústico de las burbujas de cavitación pueden tener lugar, por ejemplo, durante el trabajo de las hélices de barco, provocando el desgaste acelerado de su superficie. La presión de vapor $p''(r_c)$ en una burbuja de cavitación de tamaño crítico r_c resulta ser solamente un poco inferior a la presión p_0 del vapor saturado en equilibrio con la superficie plana, en tanto que el valor de la presión negativa en el líquido puede ser muy grande: $|p'| \gg p_0$ (fig. IV—4). Hablando en general, la ebullición y la cavitación, como regla, están relacionadas con el proceso de formación heterogénea de gérmenes; ésta es la razón de que el caso examinado de formación homogénea de burbujas de vapor en el seno de la fase líquida se refiere a las condiciones tan especiales cuando está eliminada la influencia de las paredes y de las inclusiones ajenas.

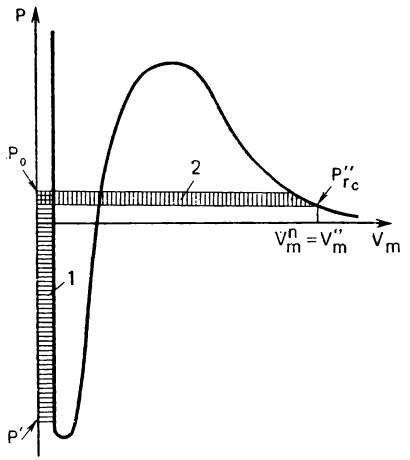


Fig. IV—4. Esquema explicativo para el análisis de las condiciones de equilibrio de una burbuja de vapor en el líquido

La creación del germen crítico durante la ebullición del líquido extendido corresponde a la condición de igualdad de los potenciales químicos en el germen: en el vapor y en el líquido, es decir, de acuerdo con el esquema de Skripov, $\mu''[p''(r_c)] = \mu'(p')$[1]. Tomando en consideración las correspondientes ecuaciones de estado del líquido y del gas, obtenemos:

$$\mathrm{RT}\ln\frac{p''(r_c)}{p_0} = V'_m(p' - p_0).$$

Esto corresponde (en la fig. IV—4) a la igualdad de áreas del rectángulo vertical 1 y de la figura horizontal 2.

[1]) El esquema examinado en la fig. IV—1 supone que la nueva fase A puede existir durante la presión igual a la presión en la fase vieja B. Dicho esquema describe (por lo menos, aproximadamente) cualesquiera transiciones de fase, a excepción de la cavitación, en el proceso de la cual las burbujas de vapor que, de principio, tiene presión positiva, se forman en el líquido que se encuentra bajo presión negativa. La inclusión de la cavitación (así como del proceso similar de ruptura de la continuidad en la fase sólida) requiere analizar un esquema más complicado.

Si la diferencia entre $p''(r_c)$ y p_0 es pequeña se puede escribir

$$RT \ln \frac{p''(r_c)}{p_0} \approx RT \left[\frac{p''(r_c)}{p_0} - 1 \right] \approx V''_m [p''(r_c) - p_0],$$

donde V''_m es el volumen molar del vapor; en correspondencia,

$$V'_m (p' - p_0) \approx V''_m [p''(r_c) - p_0]$$

y

$$p''(r_c) - p' \approx (p_0 - p') \left(1 - \frac{V'_m}{V''_m} \right).$$

Sustituyendo la última relación en (IV—20) y teniendo en cuenta que $V'_m \ll V''_m$, llegamos a la expresión para el trabajo de formación de los gérmenes críticos del vapor en el seno de los líquidos extendidos:

$$W_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3(p_0 - p')^2}. \qquad \text{(IV—30)}$$

2.5. Cristalización a partir de la masa fundida

Por cuanto en este caso tanto la fase que se crea (la «nueva»), como la fase inicial (la «vieja») son incompresibles, un aumento moderado de la presión no está relacionado aquí con la realización del trabajo de valor considerable y no es un método eficaz de penetración en la zona metaestable. Esta es la causa de que la sobresaturación en la fase inicial se consigue, por regla general, mediante el sobreenfriamiento de la masa fundida. Aplicando la ecuación de Gibbs—Helmholtz al proceso de solidificación de la masa fundida, se puede escribir

$$\Delta\mu(T) = -\mathcal{L} + T \frac{\partial \Delta\mu(T)}{\partial T}, \qquad \text{(IV—31)}$$

o bien,

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[-\frac{\Delta\mu(T)}{T} \right] = -\frac{\mathcal{L}}{T^2}. \qquad \text{(IV—31a)}$$

Aquí $\Delta\mu(T) = \mu(T) - \mu'(T) < 0$ es la diferencia de los potenciales químicos de la fase sólida, μ, y de la fase líquida, μ', es decir, la variación del potencial químico durante la solidificación del líquido metaestable (sobreenfriado) que caracteriza la sobresaturación del sistema; $\mathcal{L}$ es el calor de fusión (por un mol de sustancia) que se supone constante. La integración de la ecuación (IV—31) desde la temperatura de fusión T_f a la cual corresponde $\Delta\mu = 0$, hasta la temperatura T nos da

$$-\frac{\Delta\mu(T)}{T} = \mathcal{L} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) = \mathcal{L} \frac{\Delta T}{T_f T}$$

o bien

$$\Delta\mu(T) = -\mathcal{L} \frac{T}{T_f} \qquad \text{(IV—32)}$$

donde $\Delta T = T_f - T > 0$.

Al sustituir la última expresión en (IV—18), obtenemos para el trabajo de formación del germen crítico en la masa fundida:

$$W_c = \frac{16}{3} \pi\sigma^3 \left(\frac{V_m T_f}{\mathcal{L}\Delta T} \right)^2, \qquad \text{(IV—33)}$$

donde V_m es el volumen molar de la fase sólida.

A esta última expresión se puede llegar también por otro camino (según Skrípov). En efecto, en la ecuación (IV—20) el valor de la sobresaturación, con arreglo al caso considerado de cristalización a partir de la disolución, corresponde a la diferencia de presiones en el germen crítico de la fase sólida $p_s(r_c)$ y en la fase metaestable inicial p'. Las ecuaciones de esta-

do para la fase sólida y la líquida son parecidas: $V_m = \text{const}$ y $V'_m = \text{const}$. Teniendo en cuenta esta circunstancia, la condición $\mu\,[p_s\,(r_c)] - \mu\,(p_0) = \mu'\,(p') - \mu'\,(p_0)$ para el germen crítico toma la forma:

$$V_m\,[p_s\,(r_c) - p_0] = V'\,(p' - p_0).$$

Recurriendo a transformaciones no complicadas, esta expresión se reduce a la forma:

$$p_s\,(r_c) - p' = (p' - p_0)\,\frac{V'_m - V_m}{V_m} = (p' - p_0)\,\frac{\delta V_m}{V_m},$$

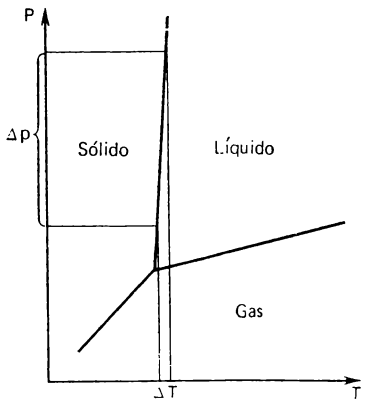


Fig. IV—5. Interrelación de las variaciones de la temperatura (ΔT) y de la presión (Δp) a lo largo de la curva de equilibrio durante la cristalización (fusión)

donde δV_m es la variación del volumen molar de la sustancia durante la fusión.

El volumen molar del sólido V_m no se diferencia fuertemente de su volumen en la masa fundida V'_m, es decir, el factor $\delta V_m/V_m$ es pequeño. Este hecho señala que, en virtud de las pequeñas compresibilidades del líquido y del sólido, la variación moderada de la presión en la fase líquida p' no ofrece la posibilidad de asegurar unas sobresaturaciones notables necesarias para el engendramiento espontáneo de una nueva fase sólida (es sustancial el hecho de que en la expresión para W_c el valor de la sobresaturación entra en forma de cuadrado). El efecto requerido puede conseguirse cambiando la temperatura T. Realmente, como se desprende del diagrama de equilibrio (fig. IV—5), a un cambio relativamente pequeño de la temperatura de la masa fundida le corresponde una variación sustancial de las presiones de equilibrio para las fases sólida y líquida. Con el fin de obtener la expresión para el trabajo de formación de los gérmenes críticos durante la solidificación de la masa fundida, valiéndonos de la variación de la temperatura (sobreenfriamiento ΔT) equivalente al aumento de la presión $p' - p_0$, hagamos uso de la ecuación de Clausius—Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\mathscr{L}}{\delta V_m T_f}, \qquad (14-34)$$

donde δV_m es la variación del volumen molar durante la fusión. La integración de esta ecuación nos da

$$\Delta p = p' - p_0 \approx \frac{\mathscr{L}\Delta T}{\delta V_m T_f}; \qquad (IV-35)$$

de aquí obtenemos

$$p_s\,(r_c) - p' = (p' - p_0)\,\frac{\delta V_m}{V_m} = \frac{\mathscr{L}\Delta T}{V_m T_f}.$$

Al sustituir la última expresión en (IV—20) llegamos a la ecuación (IV—33).

2.6. Formación heterogénea de la nueva fase

La formación **homogénea** de gérmenes examinada antes se observa solamente en el caso de que en el sistema no existen superficies en las cuales puedan desarrollarse, con suficiente rapidez, la formación y el crecimiento de los gérmenes de la nueva fase. Ahora bien, si semejantes superficies existen (por ejemplo, las paredes del recipiente y, en especial, las superficies de las inclusiones ajenas), entonces, en dependencia de su naturaleza, puede hacerse mucho más probable la formación **heterogénea** de los gérmenes de la nueva fase en dichas superficies. En el caso de que en el sistema se han introducido cebos de la propia sustancia de la nueva fase (o de una sustancia próxima a la primera por su estruc-

tura y propiedades), la separación de la nueva fase transcurre en la superficie de estos cebos [7].

Cuando el germen de la nueva fase se engendra en la superficie de separación existente en el sistema, es necesario analizar las condiciones de equilibrio de este germen con el medio. En el caso más simple de gérmenes no cristalinos (vapor o líquido), su forma se determina por el ángulo interfacial ϑ (fig. IV—6), con la particularidad de que, en correspondencia con la ecuación de Young (III—16), tenemos

$$\cos\vartheta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}}.$$

donde σ_{13}, σ_{23} y σ_{12} son las energías superficiales libres específicas de las superficies de separación de las fases correspondientes (1, fase inicial; 2, germen de

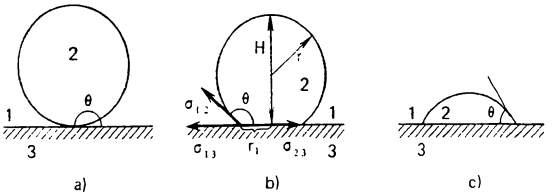


Fig. IV—6. Forma de los gérmenes en los casos de la no humectación completa (*a*), humectación mala (*b*) y humectación buena (*c*) del soporte de la nueva fase

la nueva fase; 3, inclusión). El ángulo se mide, en este caso, independientemente del estado físico de las fases, dentro de la nueva fase. Conviene tener en cuenta que, en diferentes ocasiones, en dependencia de las propiedades de las fases nueva e inicial, el ángulo ϑ, al igual que durante la humectación selectiva, puede variar desde 0 hasta 180°. Por esta razón, la forma del germen, en fin de cuentas, se determinará por el hecho de cuál de las fases —la de nueva aparición o la inicial (fase madre)— moja mejor la superficie de las inclusiones. La fig. IV—6, *a* corresponde al caso de la total no humectación de la superficie por la nueva fase, $\vartheta = 180°$ (es decir, a la total humectación por la fase inicial, lo que es posible, por ejemplo, durante la formación de burbujas de vapor en el líquido humectante perfecto). A la humectación preferente por la fase inicial, $90° < \vartheta < 180°$, corresponde la fig. IV—6, *b*, y a la mejor humectación por la nueva fase, $\vartheta < 90°$ (por ejemplo, durante la condensación del vapor de un líquido humectante parcial o cuando empieza a hervir el líquido que no es humectante), la fig. IV—6, *c*.

De consideraciones geométricas simples se infiere que la altura H del germen y el radio r_1 de la línea de contacto de todas las tres fases están ligados con el radio del germen r y el ángulo interfacial ϑ (véase la fig. IV—6, *b*) por las siguientes relaciones:

$$H = r(1 - \cos\vartheta); \quad r_1 = r \operatorname{sen}\vartheta.$$

Por cuanto el volumen de un segmento esférico es igual a

$$V = \frac{1}{3}\pi H^2 (3r - H),$$

para el volumen del germen heterogéneo es válida la expresión

$$V(r) = \frac{1}{3}\pi r^2 (1 - \cos\vartheta)^2 (2 + \cos\vartheta) = \frac{4}{3}\pi r^3 f(\vartheta).$$

Aquí, la magnitud

$$f(\vartheta) = \frac{1}{4}(1 - \cos\vartheta)^2 (2 + \cos\vartheta) \qquad \text{(IV—36)}$$

es la relación de los volúmenes de los gérmenes esférico truncado y esférico completo con un mismo radio de curvatura de la superficie; esta magnitud decrece desde 1 hasta 0 cuando ϑ varía desde 180° hasta 0°.

De acuerdo con la ecuación de Young (III—16), el aumento de la energía superficial libre del sistema durante la formación heterogénea del germen es igual a

$$\Delta \mathcal{F}_s = S_{12}\sigma_{12} + S_{23}(\sigma_{23} - \sigma_{13}) = \sigma_{12}(S_{12} - S_{23}\cos\vartheta),$$

donde S_{12} y S_{23} son las áreas de la superficie de separación germen — medio y germen — inclusión, respectivamente.

La superficie del segmento esférico S_{12} es igual a

$$S_{12} = 2\pi r H = \pi (H^2 + r_1^2);$$

el área de contacto del germen con la inclusión S_{23} constituye πr_1^2. De aquí, teniendo en cuenta las expresiones para H y r_1, hallamos:

$$\begin{aligned}\Delta \mathcal{F}_s &= \sigma_{12}(S_{12} - S_{23}\cos\vartheta) = \pi\sigma_{12}(H^2 + r_1^2\cos\vartheta) = \\ &= \pi r^2\sigma_{12}[(1 - \cos\vartheta)^2 + \operatorname{sen}^2\vartheta\,(1 - \cos\vartheta)] = \\ &= \pi r^2\sigma_{12}[(1 - \cos\vartheta) + (1 - \cos^2\vartheta)](1 - \cos\vartheta) = \\ &= \pi r^2\sigma_{12}(1 - \cos\vartheta)^2(2 + \cos\vartheta) = 4\pi r^2\sigma_{12} f(\vartheta).\end{aligned}$$

De este modo, el coeficiente $f(\vartheta)$ describe tanto la relación de los volúmenes de los gérmenes de igual radio durante la formación heterogénea V^{het} y homogénea V^{hom}, como la relación de las energías superficiales libres $\Delta\mathcal{F}_s^{\text{het}}$ y $\Delta\mathcal{F}_s^{\text{hom}}$ de su formación. En correspondencia, el trabajo de formación heterogénea del germen $W^{\text{het}}(r)$ puede obtenerse multiplicando el trabajo $W^{\text{hom}}(r)$ de formación homogénea del germen del mismo radio r por el coeficiente $f(\vartheta)$ que no depende del radio:

$$W^{\text{het}}(r) = \Delta\mathcal{F}_s^{\text{het}} + \Delta\mu\frac{V^{\text{het}}}{V_m} = f(\vartheta)\left(\Delta\mathcal{F}_s^{\text{hom}} + \Delta\mu\frac{V^{\text{hom}}}{V_m}\right) = f(\vartheta)\,W^{\text{hom}}(r).$$

Esto significa que los radios de los gérmenes críticos durante la formación homogénea y heterogénea son iguales (coinciden las posiciones de los máximos de las funciones $W^{\text{het}}(r)$ y $W^{\text{hom}}(r)$), y el trabajo de formación del germen crítico heterogéneo W_c^{het} está ligado al trabajo de formación del germen crítico homogéneo mediante la siguiente relación:

$$W_c^{\text{het}} = f(\vartheta)\,W_c^{\text{hom}}. \qquad \text{(IV—37)}$$

Por cuanto en dependencia del valor del ángulo ϑ el coeficiente $f(\vartheta)$ puede variar desde 1 hasta 0, el trabajo de formación heterogénea del germen crítico decrece desde su valor máximo, es decir, desde la magnitud del trabajo de formación homogénea W_c^{hom} para $\vartheta = 180°$ (para la total no humectación de la superficie por la nueva fase), hasta cero para $\vartheta = 0°$, o sea, para la humectación ideal. En consecuencia, para una buena humectación de la superficie por la nueva fase, la creación de esta nueva fase puede tener lugar incluso con sobresaturaciones

muy pequeñas: aquellas para las cuales en un sistema homogéneo este proceso es imposible[1]).

Si la superficie es rugosa, el trabajo de formación de un germen crítico en esta superficie puede reducirse todavía más debido a la disminución complementaria del volumen del germen crítico que se engendra en los hoyos (fig. IV—7). En particular, por esta causa, la ebullición del líquido se facilita al introducir en el mismo tubos capilares o pedacitos de materiales porosos.

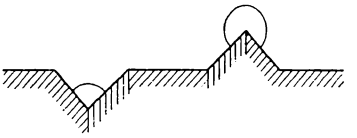


Fig. IV—7. Formación de los gérmenes de una nueva fase en diferentes porciones de una superficie rugosa

Así, pues, la existencia de superficies, especialmente, rugosas que se humectan selectivamente por la fase nueva en presencia de la fase inicial, contribuye de modo sustancial a la separación de la nueva fase, reduciendo el trabajo de formación de los gérmenes críticos, y lo hace en un grado tanto mayor, cuanto mejor es la humectación. A raíz de ello, la observación de la formación puramente homogénea de los gérmenes de la nueva fase es posible tan sólo en el caso de ausencia en el sistema de inclusiones ajenas y con la humectación selectiva total de las paredes del recipiente por la fase inicial.

§ 3. Cinética del surgimiento de los gérmenes de la nueva fase en un sistema metaestable

El análisis termodinámico del proceso de aparición de los gérmenes de la nueva fase en un sistema macroscópico que se encuentra en estado metaestable demuestra, de este modo, que para diferentes transiciones de fase y para distintas condiciones de formación de los gérmenes (homogénea o heterogénea) existe una barrera energética que impide la aparición de los gérmenes. En este caso, el surgimiento de los gérmenes puede considerarse como un proceso fluctuante de superación de dicha barrera energética por el sistema. Al igual que para otros procesos de este tipo se puede suponer que la frecuencia de aparición de los gérmenes de la nueva fase J debe depender exponencialmente de la altura de la barrera energética, es decir, del trabajo de formación del germen crítico W_c:

$$J = J_0 \exp\left(-\frac{W_c}{kT}\right). \qquad \text{(IV—38)}$$

Como queda demostrado en el párrafo anterior, la magnitud W_c disminuye a medida de penetración en la zona metaestable, así como cuando se introducen superficies humectadas selectivamente por la nueva fase; por el contrario, el factor del término exponencial J_0 no depende (o depende débilmente) de la profundidad de penetración en la zona metaestable y viene determinado por el mecanismo de superación por los gérmenes de la nueva fase de la barrera energética. Al esclarecimiento de este mecanismo (y, respectivamente, de las causas

[1]) Una influencia notable sobre las condiciones de la formación heterogénea de los gérmenes, incluyendo el valor del trabajo de formación y el radio de curvatura del germen crítico la puede ejercer la tensión lineal del perímetro de humectación $\varkappa$: para $\varkappa > 0$ la formación de los gérmenes heterogéneos se dificulta [8].

que determinan el valor del factor del término exponencial) están dedicadas las investigaciones referentes a la teoría de la formación de los gérmenes de la nueva fase y realizadas por Volmer, Kaishev, Frénkel, Zeldóvich, Kahan, Deriaguin, Sheludko y otros [9, 10].

Siguiendo a Frénkel, apliquemos las ideas —examinadas en el § 1— acerca de la distribución de las partículas por las dimensiones al análisis de la cinética de aparición de los gérmenes de la nueva fase durante las transiciones de fase. La aplicación de la ecuación (IV—15a) que describe la distribución de las partículas por las dimensiones, a un sistema metaestable, es decir, para $\Delta\mu = \mu_V - \mu_x < 0$ (y suponiendo que la tensión interfacial no depende del tamaño de las partículas) nos da la curva de distribución de la concentración de las partículas por los radios n (r) con un mínimo (fig. IV—8). Esta forma de la curva de distribución significa que al estado de equilibrio termodinámico, le corresponde la formación de partículas tan sólo de dimensiones grandes. Sin embargo, se debe tener en cuenta que al estado inicial del sistema le corresponde el punto izquierdo extremo A (estado de homogeneidad de la disolución molecular); la curva de equilibrio de distribución debe aparecer paulatinamente, comenzando desde los más pequeños tamaños de las partículas, con la particularidad de que las partículas que resultan ser mayores que aquellas a las cuales corresponde el mínimo en la curva n (r) aumentan sus dimensiones.

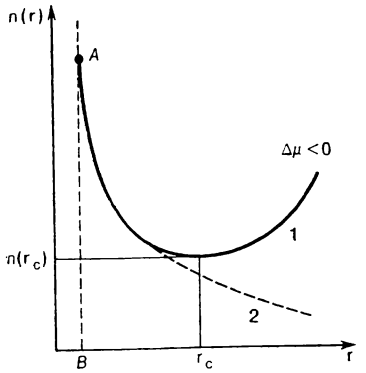


Fig. IV—8. Distribución de equilibrio de las partículas por los tamaños para $\Delta\mu = \mu_V - \mu_x < 0$ de acuerdo con la ecuación (IV—15a) (curva *1*) y distribución estacionaria durante la formación de los gérmenes de la nueva fase

En la primera aproximación se puede suponer que, con relativa rapidez, se establecerá la distribución de cuasiequilibrio correspondiente tan sólo a la rama izquierda (anterior al mínimo) de la curva de equilibrio. En este caso, el valor de $n(r)$ (véase (IV—15a)) refleja la concentración de los gérmenes críticos, y para pasar a la frecuencia de aparición de los gérmenes con dimensiones mayores que las críticas (gérmenes «supercríticos») este valor debe dividirse por cierto tiempo característico de existencia del germen crítico t_c.

La magnitud t_c puede evaluarse, por ejemplo, como tiempo medio necesario para unir al germen crítico una molécula más, que le imparte el estado «supercrítico» de una partícula que crece ilimitadamente. Haciendo uso de la expresión (IV—15a) para determinar la concentración n (r_c) de las partículas de radio r_c en un sistema en equilibrio se puede evaluar la frecuencia de la transición de los gérmenes de la nueva fase a través del radio crítico r_c (es decir, a través de la barrera energética):

$$J = \frac{n(r_c)}{t_c} = \frac{n_0}{t_c} \exp\left(-\frac{4\pi r_c^2\sigma + \frac{4}{3}\frac{\pi r_c^3}{V_m}\Delta\mu}{kT}\right), \qquad \text{(IV—39)}$$

donde $-\Delta\mu = \mu_x - \mu_V > 0$. En correspondencia, tomando en consideración (IV—7), tenemos

$$J = \frac{n_0}{t_c} \exp\left(-\frac{W_c}{kT}\right). \qquad \text{(IV—39a)}$$

De este modo, el factor del término exponencial J_0 de la expresión (IV—38) puede considerarse como una magnitud que, por su orden, se determina por la relación del número de moléculas en una unidad de volumen de la fase metaestable n_0 al tiempo de vida del germen crítico t_c.

Este análisis subraya que la formación de los gérmenes de la nueva fase no es una colisión simultánea de un número grande de moléculas (semejante colisión sería muy, pero muy poco probable), sino el «crecimiento» paulatino de las partículas hasta el tamaño crítico. Siguiendo a Zeldóvich, este proceso puede considerarse como «difusión de las partículas en el espacio de dimensiones». Se puede decir que entre la multitud de partículas las cuales, una vez surgidas casualmente, luego se disuelven, sin alcanzar las dimensiones críticas, se encuen-

tran pocas (las «más obstinadas») que, a pesar de todo, como resultado de la fluctuación retardada en el tiempo, llegan a convertirse en germen crítico y, después, en partícula de la nueva fase. Un examen más completo debe tomar en consideración el que el crecimiento rápido de los gérmenes supercríticos (y, con ello, su «abandono del juego») conduce a la variación de la forma de la curva de distribución (curva de trazos en la fig. IV—8); al mismo tiempo conviene tener en cuenta el tiempo de establecimiento de la curva de distribución de las partículas por las dimensiones, próxima a la de equilibrio.

Suponiendo que el factor preexponencial de la expresión (IV—38) se determina por la relación del número de moléculas en una unidad de volumen de la fase metaestable n_0 al tiempo de vida de los gérmenes críticos t_c, analicemos la influencia que la naturaleza de la transición de fase ejerce en la frecuencia de formación de los gérmenes.

La magnitud t_c puede representarse en la forma $(S_c q)^{-1}$, donde S_c es la superficie del germen crítico, y q, la frecuencia de unión de las moléculas a la unidad de superficie de la nueva fase.

Durante **la condensación a partir de vapores** con la presión p'' la frecuencia de unión de las moléculas a la unidad de superficie del germen crítico puede considerarse igual a la de impactos de las moléculas con la superficie. Esta última, de acuerdo con la teoría cinético-molecular viene definida por la expresión

$$q = \frac{p''}{\sqrt{2\pi m \mathrm{kT}}}, \qquad \text{(IV—40)}$$

donde m es la masa de la molécula. Por consiguiente, la frecuencia de formación de los gérmenes de la nueva fase constituye en este caso, por el orden de la magnitud:

$$J = \frac{n_0 S_c p''}{\sqrt{2\pi m \mathrm{kT}}} \exp\left(-\frac{W_c}{\mathrm{kT}}\right). \qquad \text{(IV—41)}$$

Para las partículas de radio de cerca de 10 nm, a una presión correspondiente a la de vapor de agua a temperatura ambiente (cerca de 20 mm de Hg, es decir, $3 \cdot 10^3$ N/m^2, o bien, $3 \cdot 10^4$ din/cm^2) y la masa de las moléculas de agua de cerca de $3 \cdot 10^{-23}$ g, semejantes evaluaciones llevan para el tiempo t_c a un valor del orden de 10^{-10} s; siendo $n_0 \approx 6 \cdot 10^{23}$ moléculas en m^3, esto nos da para J_0 10^{34} m$^{-3} \cdot$s^{-1}, aproximadamente. Cabe señalar que el valor del factor del término exponencial ofrecido por esta evaluación resulta algo aumentado en comparación con el obtenido en el análisis teórico más preciso.

Durante las transformaciones de fase en **las fases condensadas** el germen entra en contacto con un gran número de moléculas de la fase metaestable inicial. El tiempo de vida del germen crítico se determina, en este caso, por el número de moléculas en su superficie S_c/b^2 (b es la distancia intermolecular), la frecuencia de sus oscilaciones ν_{mol} y la barrera energética del «ajuste» de la nueva molécula a la superficie del germen U. La frecuencia de las oscilaciones térmicas de las moléculas puede evaluarse, aproximadamente, a partir de la relación $\nu_{mol} = \mathrm{kT/h}$, donde h es la constante de Planck. Esta circunstancia permite escribir el factor del término exponencial J_0 en la siguiente forma:

$$J_0 = n_0 \frac{S_c}{b^2} \frac{\mathrm{kT}}{\mathrm{h}} \exp\left(-\frac{U}{\mathrm{kT}}\right). \qquad \text{(IV—42)}$$

Para $U = 0$ la evaluación de J_0 nos da una magnitud del orden de 10^{45} m$^{-3} \times$ $\times$ s^{-1}. La barrera energética U del «ajuste de las moléculas» a la superficie del germen tiene gran importancia durante la solidificación de las masas fundidas de silicatos y de líquidos orgánicos, en partículas, tratándose de sustancias macromoleculares. En este caso, la magnitud U corresponde por su sentido a la energía de activación de la difusión de la molécula o de algunos de sus segmentos

a partir del volumen de la fase líquida hacia la superficie del germen. La brusca disminución de la velocidad de difusión relacionada con el crecimiento de la viscosidad de estos líquidos al disminuir la temperatura conduce a que la variación de la frecuencia de aparición de los gérmenes de la nueva fase en función de la temperatura tiene un máximo para cierto sobreenfriamiento ΔT^* (fig. IV—9). Durante el enfriamiento rápido de tales líquidos hasta temperaturas mucho menores que $T_f - \Delta T^*$, la velocidad de formación de los gérmenes cristalinos resulta muy pequeña, mientras que la viscosidad es muy grande, y el líquido pasa al estado vítreo amorfo. Las velocidades de aparición y crecimiento de los gérmenes en los vidrios a bajas temperaturas son tan pequeñas que el estado amorfo metaestable puede conservarse un tiempo muy largo; así, por ejemplo, los vidrios ordinarios de silicatos revelan una cristalización notable («desvitrificación») tan sólo al cabo de centenares de años de almacenamiento. Existen métodos de aceleración artificial de la cristalización parcial fina de los vidrios de silicatos por introducción de cebos determinados (por ejemplo, del dióxido de titanio) y por el correspondiente tratamiento térmico del vidrio. Los materiales que se producen en este caso y que llevan el nombre de vidrio cerámico («sital»), a la par que conservan elevada estabilidad a temperaturas ordinarias, revelan una resistencia térmica sustancialmente más alta; no son tan frágiles como los vidrios comunes y su resistencia mecánica manifiesta menor susceptibilidad frente a la acción de los defectos superficiales y del medio activo. Actualmente están elaborados también los métodos de amorfización de algunas aleaciones mecánicas; los «metales amorfos» que se obtienen durante un enfriamiento muy rápido, por ejemplo, en forma de hojas y de alambres muy delgados, poseen una serie de propiedades valiosas e insólitas.

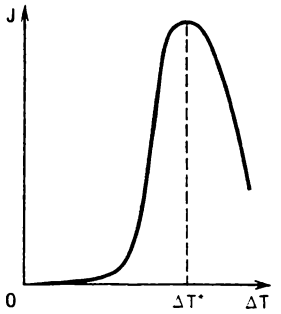


Fig. IV—9. Frecuencia de aparición (J) de los gérmenes de la nueva fase en función del sobreenfriamiento (ΔT)

§ 4. Velocidad de crecimiento de las partículas de la nueva fase

El potencial químico de la sustancia en un germen de tamaño mayor que el crítico (después de superar la barrera energética), es más bajo que el de la sustancia en la fase inicial (fase madre). Por acción de esta diferencia de potencial tiene lugar el crecimiento del germen: de la partícula coloidal de la nueva fase. A medida que aumentan las dimensiones de la partícula el potencial químico de la sustancia que la constituye sigue disminuyendo, y la fuerza motriz de su crecimiento —la diferencia de los potenciales químicos entre el medio circundante y la partícula— incrementa [10].

En los sistemas en los cuales la concentración de la sustancia en la nueva fase es mucho mayor que en la inicial (durante la condensación a partir del vapor o de la disolución) el crecimiento de la partícula da lugar al empobrecimiento de la zona de la fase madre que rodea la partícula en sustancia que se condensa; en este caso, el crecimiento de la partícula se ve limitado por la transferencia de la sustancia por difusión desde el interior de la fase madre hacia la superficie de la partícula. En lo fundamental, la velocidad de crecimiento

se determina en tales ocasiones precisamente por la velocidad de difusión de la sustancia, así como por la velocidad de los procesos de unión («ajuste») de las moléculas a la superficie de la partícula.

Si las concentraciones en las fases inicial y nueva son próximas (cristalización a partir de la masa fundida, fundición) o si en la nueva fase la concentración es mucho más baja que en la inicial (ebullición), entonces, la velocidad de crecimiento de la partícula de la nueva fase está determinada, principalmente, por la velocidad del paso de la molécula a través de la superficie interfacial y la velocidad de evacuación (durante la cristalización) o de suministro (durante la fundición y la ebullición) del calor de transición de fase.

Examinemos el caso —típico para la química coloidal— del crecimiento de la partícula de la nueva fase durante la cristalización a partir de la disolución. En dependencia de las condiciones de desarrollo de la cristalización, en particular, en dependencia de la concentración de la disolución, pueden realizarse, como se dice, dos «regímenes» extremos del proceso de crecimiento de la partícula: el de «*difusión*», en el cual la velocidad de su crecimiento viene determinada por la velocidad de difusión de las moléculas desde la disolución hacia la partícula, y el «*cinético*», cuando la velocidad de crecimiento se limita por los procesos operados en la superficie de la partícula.

En **el régimen de difusión** que es característico, por ejemplo, para la formación en la disolución de pequeñas gotas de la nueva fase líquida la velocidad de incremento del radio r de la partícula esférica está ligada al flujo total de sustancia j_s (mol/s) hacia su superficie mediante la relación

$$\frac{dr}{dt} = \frac{j_S V_m}{4\pi r^2}, \qquad \text{(IV—43)}$$

donde V_m es el volumen molar de la sustancia de la partícula; el flujo j_S se considera positivo cuando está dirigido hacia la superficie de la partícula. A su vez, el flujo de sustancia hacia la superficie de la partícula viene determinado por el gradiente de concentración de la sustancia disuelta junto a su superficie $(dc/dR)_r$ y por el coeficiente de difusión D (véase el capítulo V):

$$j_S = 4\pi r^2 D \left(\frac{dc}{dR}\right)_r = 4\pi r^2 D \frac{\Delta c}{\delta}; \qquad \text{(IV—44)}$$

aquí, Δc es la diferencia de las concentraciones en el volumen y junto a la superficie de la partícula: $\Delta c = c_0 [\exp(\Delta\mu(r)/RT) - 1]$; $c_0 = c(r)$, la solubilidad de las partículas de radio r, y $\Delta\mu > 0$, la diferencia de los potenciales químicos de la sustancia disuelta en el volumen de la fase inicial y en la disolución junto a la propia superficie de la partícula; la magnitud δ tiene el sentido del recorrido eficaz de la difusión.

Examinemos más detalladamente el proceso de difusión de la sustancia disuelta hacia la superficie de la partícula. Supongamos que el proceso se desarrolla en un régimen cuasiestacionario, es decir, la distribución de las concentraciones durante el alejamiento desde la superficie de la partícula $c(R)$ varía en el tiempo con suficiente lentitud, y en cada instante dado del tiempo el flujo total de sustancia a través de una esfera de cualquier radio R puede considerarse prácticamente constante:

$$j_S = 4\pi R^2 D \frac{dc}{dR} = \text{const}.$$

La integración de esta ecuación valiéndose de las condiciones límite $c = c_0$ para $R = r$ y $c = c_0 + \Delta c$ para $R \to \infty$ nos da

$$j_S = 4\pi r^2 D \frac{\Delta c}{r}. \qquad \text{(IV—45)}$$

La comparación de la expresión obtenida con la ecuación (V—4) demuestra que la difusión hacia una partícula esférica transcurre a semejanza de la difusión hacia una superficie plana a través de una capa de disolución de espesor $\delta = r$.

Al sustituir (IV—45) en (IV—43) hallamos la expresión para la velocidad de crecimiento de la partícula en el régimen de difusión:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D\Delta c V_m}{r}. \qquad \text{(IV—46)}$$

Otro régimen extremo de crecimiento de las partículas —el cinético— es característico durante la cristalización. Se trata de que durante la unión de los átomos (moléculas, iones, en dependencia del tipo de red del pequeño cristal que crece) a la superficie idealmente plana del cristal surgen dificultades complementarias parecidas a aquellas que tienen lugar durante la formación de los propios gérmenes de la nueva fase: cuando las moléculas que se han acercado se agrupan en la superficie del pequeño cristal en forma de un nuevo plano cristalino, este islote de germen (germen bidimensional) tiene un exceso de energía relacionado con sus superficies laterales (fig. IV—10). La variación de la energía del sistema en el proceso de formación del germen bidimensional de forma cuadrada con el lado d puede escribirse en la forma

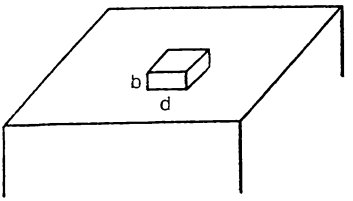


Fig. IV—10. Representación esquemática de un germen bidimensional

$$W(d) = 4\varkappa d + bd^2 \frac{\Delta\mu}{V_m}; \qquad \text{(IV—47)}$$

en este caso, la tensión lineal del peldaño-cara lateral $\varkappa$ es igual, aproximadamente, al producto de la energía interfacial específica por la altura del germen (dimensiones de la molécula): $\varkappa = b\sigma$. El trabajo de formación del germen bidimensional crítico constituye:

$$W_{sc} = \frac{4\varkappa^2 V_m}{b\,|\Delta\mu|} = \frac{4\sigma^2 b V_m}{|\Delta\mu|} \qquad \text{(IV—48)}$$

(la deducción de esta relación es análoga a la realizada en la pág. 134 para los gérmenes tridimensionales). Como demuestra la comparación de las expresiones (IV—18) y (IV—48), la relación de los trabajos de formación de gérmenes críticos tridimensional y bidimensional está determinada por la magnitud adimensional $\sigma V_m / |\Delta\mu|\, b$ la cual puede escribirse también en la forma de $\sigma b^2 / |\Delta\mu|\, (b^3/V_m)$, donde el numerador es la energía superficial de una celdilla de la red del cristal, y el denominador, representa la diferencia de los potenciales químicos referida a una sola molécula. Para sobresaturaciones pequeñas el trabajo de formación del germen tridimensional es mucho más alto que el de formación del germen bidimensional; entre tanto, también esta última magnitud es lo suficientemente sustancial como para dificultar de forma notable el crecimiento de las partículas de la nueva fase.

Las investigaciones experimentales de los procesos de cristalización demuestran, sin embargo, que en los sistemas reales, de ordinario, no se crean impedimentos cinéticos sustanciales al crecimiento de los cristales durante sobresaturaciones pequeñas. Esta circunstancia está relacionada con la estructura real de defectos de los cristales y, en particular, con la existencia en éstos de defectos lineales específicos llamados *dislocaciones helicoidales*. La dislocación helicoidal transforma los planos cristalinos paralelos del cristal en una espiral única que lleva el nombre de helicoide (fig. IV—11), de modo que el crecimiento

del cristal que contiene la dislocación helicoidal está relacionado no con el engendramiento de nuevos planos atómicos, sino con la continuación del incremento de la espiral. En este caso, en la superficie del cristal queda todo el tiempo un peldaño, y es más ventajoso que los nuevos átomos se unan a este peldaño que a la superficie plana del cristal. Así, por ejemplo, en el caso de la red cúbica primitiva el átomo sobre la superficie del cristal —en la posición *A*— interacciona tan sólo con un átomo, y en el peldaño —en la posición *B*— con dos átomos (fig. IV—12). Es más ventajosa aún la unión de los átomos a los codos de los peldaños, es decir, en la posición *C*, cuando surgen tres enlaces. El crecimiento de los cristales puede considerarse como el desplazamiento de tales codos como resultado de difusión hacia éstos de los átomos a partir de la disolución circundante o por la superficie del cristal. En la actualidad, las ideas examinadas acerca del crecimiento de los cristales y de la función que la estructura de la superficie desempeña en este proceso obtuvieron un considerable desarrollo teórico, en particular, con la utilización de la simulación numérica en los ordenadores.

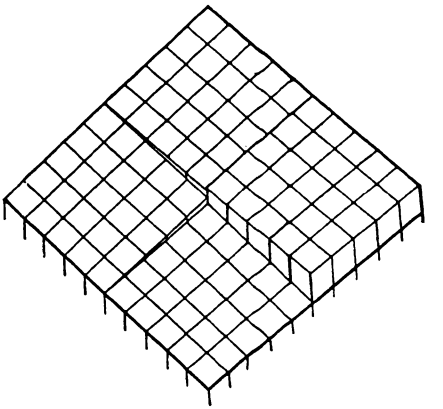


Fig. IV—11. Salida de la dislocación helicoidal a la superficie del cristal

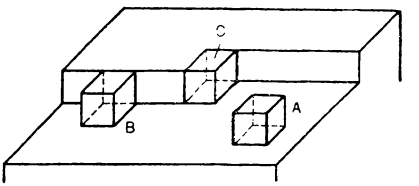


Fig. IV—12. Representación esquemática de la agregación de los átomos durante la formación de un nuevo plano atómico

§ 5. Formación de los sistemas dispersos por condensación

Los procesos de aparición y crecimiento de los gérmenes de las nuevas fases examinados en los párrafos anteriores forman la base de las vías de condensación para la formación de los sistemas dispersos. La formación de los sistemas de alta dispersión de acuerdo con el mecanismo de condensación es posible en el caso de que, por una parte, surja una cantidad lo suficientemente grande de gérmenes de una nueva fase termodinámicamente más estable, y, por otra parte, la velocidad de crecimiento de estos gérmenes se encuentre en la zona de valores determinados (moderados). Para que se engendre un sistema inconexo estable es necesario también que existan factores que impiden la unificación (agregación) de las partículas de la fase dispersa. Este problema se analiza más detalladamente en el capítulo IX. El grado de dispersión del sistema que se forma se determina por la relación de las velocidades de aparición y crecimiento de las partículas de la fase dispersa, y para los sistemas débilmente estabilizados, además, por la velocidad de los procesos de su destrucción (y por el tiempo pasado después de su aparición).

Como se ha señalado en el § 2, se puede —hasta cierto grado, convencionalmente— dividir los factores que conducen a la aparición de la metaestabilidad del sistema inicial en dos grupos: en factores químicos (en primer término, las diferentes reacciones químicas que implican la creación de altas concentraciones

del compuesto poco soluble y, con ello, de altas sobresaturaciones en el sistema), y en factores físico-químicos (variaciones de la presión, de la temperatura y de la composición de las fases).

Los métodos químicos de creación de la sobresaturación son extraordinariamente variados: cualquier reacción que lleva a la formación de un producto insoluble y, en el caso de fases condensadas, también de un producto volátil (o, por el contrario, de un producto no volátil cuando los que reaccionan son los gases) puede, de principio, utilizarse para obtener un sistema disperso. Sin embargo, cuando el sistema disperso se obtiene en el medio acuoso, es deseable valerse de las reacciones no relacionadas con la presencia de una gran cantidad de electrólitos capaces de provocar la coagulación del sistema que se forma (véanse los capítulos IX y X). Los procesos de formación de los sistemas dispersos con distintos grados de dispersión y concentración como resultado de las reacciones químicas están difundidos ampliamente en la naturaleza y se emplean en diversas ramas de la tecnología. A continuación se insertan algunos ejemplos típicos de obtención de sistemas dispersos durante diferentes reacciones químicas.

Las reacciones de reducción, constituyen la base de numerosos métodos de obtención de soles del oro y de la plata durante la interacción de las sales de estos metales con distintos reductores: fósforo (Faraday), con tanino (Ostwald), formaldehído (Zsigmondy), acetona (Davis), por ejemplo:

$$2KAuO_2 + 3HCHO + K_2CO_3 = 2Au + 3HCOOK + KHCO_3 + H_2O$$

Las reacciones de oxidación están ampliamente difundidas en la naturale za (en la corteza terrestre). Este hecho está relacionado con que durante el ascenso de las masas fundidas magmáticas, así como de los gases, de las fases fluidas y de las aguas subterráneas que se desprenden de las primeras, todas las fases móviles migran de la zona de los procesos reductores que se operan a gran profundidad a las zonas de las reacciones de oxidación cercanas a la superficie. Como ilustración de los procesos de este tipo interviene la formación del sol de azufre durante la reacción del sulfuro de hidrógeno, disuelto en aguas hidrotermales, con oxidantes (gas sulfuroso u oxígeno):

$$2H_2S + O_2 = 2S + 2H_2O$$

De otro ejemplo puede servir el proceso de meteorización del silicato ferroso de la roca eruptiva:

$$Fe_2SiO_4 + {}^1/_2O_2 + 5H_2O = 2Fe(OH)_3 + Si(OH)_4$$

con la formación de hidrosoles del hidróxido de hierro (III) y del ácido silícico.

Tiene una amplia difusión en la naturaleza e importancia en la técnica la formación de hidrosoles en los procesos de **hidrólisis de las sales.** Los procesos de hidrólisis de las sales se aplican para la depuración de las aguas servidas: la alta superficie específica de los hidróxidos coloidales formados durante la hidrólisis permite adsorber eficazmente las impurezas consistentes en moléculas de sustancias tensoactivas y en iones de metales pesados.

Además de las reacciones de hidrólisis, para la obtención de sistemas dispersos pueden utilizarse también otras **reacciones de intercambio**; sin embargo, por regla general, en la disolución resulta encontrarse una cantidad considerable de electrólito, circunstancia que puede rebajar la estabilidad del sistema que se forma. En este caso, a veces, es posible eliminar el exceso de electrólito por lavado del precipitado con su subsiguiente peptización. En estas ocasiones, con frecuencia, resulta ventajosa la obtención del sistema disperso con una sobresaturación muy alta la cual se consigue mezclando disoluciones concentradas de las sustancias reaccionantes. Por este procedimiento se obtienen los soles del

azul de prusia, de una serie de sulfuros, así como del ácido estánnico y de su compuesto con el oro coloidal que lleva el nombre de púrpura de Casio.

La formación de un sistema disperso (preferentemente, de dispersión gruesa) durante **la separación de la fase gaseosa** representa un importante proceso tecnológico en la obtención de diversos hormigones alveolares (de ordinario, con el desprendimiento de CO_2 a costa de la reacción $CaCO_3 + HCl$), espumas sintéticas, goma microcelular y otras espumas solidificadas que poseen valiosas propiedades termoaislantes e insonorizantes, así como de espumas químicas para la extinción de incendios. Procesos similares transcurren en la masa para la producción de pan y pastelería. En las condiciones naturales la desgasificación del magma eruptivo da lugar a la formación de piedra pómez y de tobas.

Los caminos **físico-químicos** de creación de la metaestabilidad del sistema inicial están relacionados, habitualmente, con la variación de la temperatura o, en casos menos frecuentes, de la presión en el sistema, así como con la variación de la composición del disolvente. La base de los fenómenos meteorológicos la forma el surgimiento de la sobresaturación (sobreenfriamiento) en el vapor de agua (formación de las nubes). La obtención de todos los materiales policristalinos en la metalurgia está relacionada con los procesos de formación de sistemas dispersos (conexos) durante el cambio de la temperatura; en este caso, con frecuencia, cuando se trata del problema de creación de los materiales de construcción altamente resistentes para la técnica moderna se presenta como central la tarea de controlar el grado de dispersión de las aleaciones que se forman.

El valor especial que se concede a los métodos de condensación de obtención de los sistemas dispersos se debe a que gracias a estos métodos se alcanzan los más altos grados de dispersión inaccesibles para los métodos dispersivos y, al mismo tiempo, a la posibilidad de controlar el grado de dispersión (como asimismo el grado de polidispersión) de los sistemas en formación.

Para obtener **sistemas altamente dispersos** es necesario crear una elevada sobresaturación junto con una velocidad limitada de crecimiento de las partículas formadas. Esta condición puede realizarse para sustancias difícilmente solubles para las cuales ya unas concentraciones pequeñas corresponden a la considerable sobresaturación. Los sistemas más altamente dispersos se forman al mezclar la disolución de concentración relativamente alta de una sustancia con la disolución muy diluida de otra sustancia con la cual la primera sustancia forma un compuesto difícilmente soluble. La alta concentración de la primera sustancia asegura la alta sobresaturación y la gran velocidad de engendramiento de gérmenes, mientras que la pequeña concentración de la segunda sustancia restringe la velocidad de crecimiento de los gérmenes formados como consecuencia del carácter lento de la difusión a partir de la disolución diluida.

Una particularidad importante de la obtención por condensación de dispersiones coloidales de sustancias difícilmente solubles consiste en que la alta sobresaturación puede llevar, al principio, a la aparición de partículas de la fase metaestable (regla de Ostwald). V. A. Karguin y Z. Ya. Bérestnieva descubrieron que estas partículas resultan amorfizadas; ahora bien, la posterior cristalización puede ir acompañada de su desmenuzamiento, por lo visto, debido a grandes tensiones internas que surgen durante la cristalización. En dependencia de la naturaleza de la sustancia, el estado amorfizado puede mantenerse desde varios minutos (sol del oro) hasta horas, días e, incluso, años (soles del ácido silícico).

Para obtener sistemas **monodispersos**, se puede, en las condiciones de sobresaturaciones pequeñas (para evitar que tenga lugar la formación homogénea de gérmenes de la nueva fase) introducir en el sistema un número necesario de gérmenes muy pequeños de la nueva fase. Este método de «gérmenes» (método

de Zsigmondy) se emplea con frecuencia para la obtención de soles monodispersos del oro y de la plata. En la disolución de cloruro de oro se introduce el sol-germen del oro de dispersión sumamente alta obtenido por reducción del cloruro de oro por la disolución etérea de fósforo. La adición sucesiva de un reductor, por ejemplo, formaldehído, conduce al crecimiento de las partículas en los gérmenes introducidos. El carácter monodisperso del sistema viene asegurado por la constancia de la velocidad de crecimiento de las partículas. Semejantes aditivos actúan como *modificadores de segundo género* (de acuerdo con la clasificación de Rebínder). El método de gérmenes se utiliza ampliamente en la tecnología, por ejemplo, durante la obtención del blanco de titanio (dióxido de titanio empleado como pigmento), en la fabricación de azúcar, etc.

Sistemas monodispersos pueden obtenerse también por el método de La Mer, si en el sistema, durante un plazo prolongado, se mantiene una pequeña sobresaturación a costa de la reacción química de lento desarrollo. Por ejemplo, durante la interacción de la disolución diluida de tiosulfato de sodio con el ácido sulfúrico o el clorhídrico diluidos transcurre una reacción lenta:

$$3Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = 4S + 3Na_2SO_3 + H_2O$$

El crecimiento de las partículas de azufre tiene lugar durante varias horas, formándose un sistema sumamente monodisperso con propiedades ópticas peculiares (véase el capítulo VI). El crecimiento de las partículas puede retenerse añadiendo al sistema la disolución de KJ para eliminar el tiosulfato residual. Sin embargo, el exceso de KJ puede llevar a la desestabilización del sistema debido a la eliminación de la capa —determinadora del potencial— de los iones de ácido pentatiónico $S_5O_6^{-2}$ (véanse los capítulos VII y X).

Por introducción de sustancias tensoactivas con respecto a la superficie de separación de las fases inicial y nueva (*modificadores de 1 género*, de acuerdo con la clasificación de Rebínder) se consigue el control eficaz de la estructura dispersa de los sistemas que surgen durante la cristalización de los metales y durante otras transiciones de fase. Semejantes sustancias tensoactivas pueden desempeñar una función doble: disminuir bruscamente el trabajo de formación de los gérmenes críticos, aumentando, con ello, la probabilidad de su engendramiento, y, al mismo tiempo, dificultar el crecimiento de las partículas formadas a costa del «bloqueo» sui géneris de la superficie. De este modo, ambos efectos provocan el aumento del grado de dispersión del sistema que se forma durante la transición de fase, circunstancia que, por regla general, es una condición necesaria de obtención de materiales de alta resistencia mecánica (véase el capítulo XI).

§ 6. Procesos de dispersión en la naturaleza y en la técnica

El proceso de dispersión de los sólidos es uno de los más difundidos y de gran escala en la técnica moderna. Al mismo tiempo, representa uno de los fenómenos de mayor escala en la naturaleza el cual, en un grado considerable, determinó los cambios en la estructura de la superficie terrestre y la posibilidad de nacimiento de la vida. Estos procesos condicionan la meteorización y la erosión de la corteza terrestre cuando bajo la acción de las tensiones y de la humedad existentes en la corteza terrestre se opera la transformación de las macizas rocas en sistemas finamente dispersos que constituyen la base del manto edáfico de la Tierra.

En la técnica, a los procesos de dispersión pertenecen todos los procesos de elaboración de los cuerpos sólidos por corte y rectificación, extracción y des-

menuzamiento de las rocas antes de su enriquecimiento por flotación y elaboración, profundización de las minas y perforación de túneles en los macizos rocosos, trituración de grandes volúmenes de grano, cemento, carbón, pigmentos de barnices y pinturas y muchos otros. Los procesos de trituración requieren enormes gastos energéticos. Para los mismos se consume una parte considerable de toda la energía eléctrica producida. De acuerdo con las evaluaciones de los especialistas norteamericanos, en los Estados Unidos las inversiones totales para los procesos de dispersión constituyen anualmente más de 70 mil millones de dólares. En la técnica, es también de gran importancia la emulsificación, o sea, la dispersión de un líquido en el otro.

El desmenuzamiento de los cuerpos sólidos se produce en molinos de diferentes construcciones cuya acción se basa, habitualmente, en la destrucción frágil de los pedazos del material que se desmenuza cuando éstos chocan contra los cuerpos molientes (por ejemplo, bolas de acero o de porcelana) y contra las paredes del recipiente donde tiene lugar el desmenuzamiento; para obtener un polvo con alto grado de dispersión es necesario, a veces, realizar el desmenuzamiento durante muchas horas e, incluso, días. Una alta velocidad de desmenuzamiento se consigue en molinos vibratorios en los cuales el tambor con el material sometido a desmenuzamiento y con los cuerpos molientes efectúa movimientos vibratorios con una frecuencia de varios mil períodos por minuto. A una alta pureza del material que se desmenuza se puede llegar utilizando molinos de chorro en los cuales el desmenuzamiento se realiza durante las colisiones mutuas de las partículas que vuelan a gran velocidad. Para obtener sistemas altamente dispersos se utilizan los llamados molinos coloidales en los cuales el desmenuzamiento se lleva a cabo en campos con un alto gradiente de velocidad que se engendran, por ejemplo, en el fino huelgo entre el cono en rápida rotación y la superficie inmóvil; a través de este huelgo se bombea el sistema disperso. Estructuras similares se emplean también para aumentar el grado de dispersión (homogeneización) de las emulsiones, por ejemplo, de la leche.

El consumo de energía durante el proceso de dispersión mecánica de los sólidos viene determinado por las propiedades mecánicas de la fase sólida y el grado de dispersión requerido del producto [12]. Se desmenuzan bien los materiales frágiles, mientras que el desmenuzamiento de los materiales plásticos se realiza tan sólo con dificultad. De conformidad con el grado de dispersión del material desmenuzado se diferencian, habitualmente, *la trituración gruesa* (desmenuzamiento basto hasta obtener partículas de varios centímetros o milímetros de tamaño), *trituración* (hasta decenas de micrómetros) y *trituración fina*. Durante la trituración gruesa, de ordinario, se observa la regla empírica de Kirpichov—Kik, de acuerdo con la cual el trabajo de trituración W_{trit} es proporcional al **volumen** del material triturado V. Para la trituración fina suele observarse la regla de Rittinger: la proporcionalidad entre el trabajo de trituración y la **superficie** del polvo formado ΔS. En el caso general, según Rebínder, el trabajo de trituración se determina por la relación

$$W_{trit} = \sigma^* \Delta S + kV; \qquad \text{(IV—49)}$$

aquí σ^* es el trabajo específico de trituración que puede superar, en varios órdenes, la energía superficial del sólido σ. Al mismo tiempo, para una serie de materiales se observa la proporcionalidad de las magnitudes σ^* y σ.

Un papel importante en la intensificación de los procesos de dispersión y en la disminución de los gastos energéticos en estos procesos pertenece a la introducción de medios tensoactivos diferentes por su naturaleza y el mecanismo de acción. Semejantes medios son capaces, por una parte, de facilitar la tritu-

ración a costa de la acción del efecto de disminución adsortiva de la resistencia mecánica (efecto Rebínder; véase el § 4 del capítulo XI), y, por otra parte, de prevenir la adhesión (agregación) de las partículas que se forman durante el desmenuzamiento (véanse los capítulos IX y X).

Por ejemplo, para el desmenuzamiento de los materiales hidrófilos que se utilizan ampliamente en las obras de construcción, la producción de masas cerámicas, de catalizadores, sorbentes y portadores (soportes), como medio de dispersión líquido durante la molienda se emplea, habitualmente, el agua. Se sobreentiende que su aprovechamiento se determina no sólo por su actividad adsortiva respecto a los materiales hidrófilos y la acción eficaz sobre su resistencia mecánica, sino también porque es fácilmente accesible y barata; la última circunstancia es muy importante si se toma en consideración la envergadura de dichas producciones.

Sin embargo, la tensión superficial relativamente alta del agua ($\sigma \sim$ ~ 73 mJ/m^2) provoca la aparición de grandes fuerzas capilares de contracción (véase el § 3 del capítulo I) en el proceso de su eliminación después de la molienda y, como consecuencia, la agregación de las partículas en la etapa de secado, de modo que puede surgir la necesidad de una operación complementaria: la de desagregación del material ya desmenuzado. La introducción en el agua de adiciones de sustancias tensoactivas disminuye el valor de las fuerzas capilares de contracción, previene la agregación de las partículas y permite llevar a cabo el proceso de molienda hasta su etapa final en condiciones óptimas.

El estudio del papel que pertenece a los medios líquidos en la intensificación del desmenuzamiento de los sólidos constituye una de las tareas de la mecánica físico-química cuyas bases se exponen en el capítulo XI. Igual importancia tienen las sustancias tensoactivas en la emulsificación y la espumación de los líquidos, o sea, en los procesos que se utilizan en la tecnología de muchas producciones de las industrias alimenticia, farmacéutica y química.

Los soles altamente dispersos de los metales y aleaciones en los más diversos medios de dispersión pueden obtenerse por el método de pulverización eléctrica que por su naturaleza físico-química es intermedio entre el proceso de dispersión y la condensación. La pulverización eléctrica de los polvos en los medios no conductores se realiza de modo más eficaz aplicando descargas de alta frecuencia y de alta tensión. Este método elaborado por Bredig y Svedberg da la posibilidad de obtener diversos soles, por ejemplo, tan exóticos como los de metales alcalinos en disolventes orgánicos. También es posible obtener soles con partículas de fase dispersa complejas por su composición como resultado de la pulverización eléctrica de la aleación de composición dada.

Bibliografía

1. Щукин Е. Д., Ребиндер П. А. Коллоидн. журн., 1958, т. 20, № 5, с. 645—654. Schukin E.D., Rebínder P.A. Revista de coloides (en ruso)
2. Русанов А. И., Куни Ф. М., Щукин Е. Д., Ребиндер П. А. Коллоидн. журн., 1968, 30, № 4, p. 573—579; № 5, p. 735—753. Rusánov A.Y., Kuni F.M., Schukin E.D., Rebínder P.A. Revista de coloides (en ruso)
3. Hill T. Thermodynamics of Small Systems. Benjamin, New York, 1963.
4. Скрипов В. П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. Skrípov V.P. Líquido metaestable (en ruso)
5. Скрипов В. П., Коверда В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984.
   Skrípov V.P., Koverda V.P. Cristalización espontánea de los líquidos sobreenfriados (en ruso)
6. Амелин А. Г. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. М.: Химия, 1972. Amelin A.G. Fundamentos teóricos de formación de la niebla al condensarse el vapor (en ruso)

7. Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Григоренко Н. Ф. Капиллярные явления в процессах роста и плавления кристаллов. Киев: Наукова Думка, 1983. Naidich Yu.V., Perevertailo V.M., Grigorenko N.F. Fenómenos capilares en los procesos de crecimiento y fundición de los cristales (en ruso)
8. Шелудко А. Коллоидна химия. София: Държавно издателство «Наука и изкуство», 1958.
9. Zettlemoyer A.C. Nucleation, Dekker, New York, 1969.
10. Heicklen J. Colloid Formation and Growth: A Chemical Kineties Approach. Acad. Press., New York, 1969.
11. Fine particles. Ed. by P. Somasundaran. Port City Press, New York, 1980.
12. Ходаков Г. С. Физика измельчения, М.: Наука, 1972.
Jodakov G.S. Física de la trituración (en ruso)

Capítulo V

PROPIEDADES CINETICO-MOLECULARES DE LOS SISTEMAS DISPERSOS

Si las partículas de la fase dispersa son lo suficientemente pequeñas se pone al descubierto su participación en el movimiento térmico. Este hecho condiciona en los sistemas dispersos los fenómenos propios de disoluciones moleculares tales como la difusión y la ósmosis. El apartado de la química coloidal que estudia estos fenómenos ya se convirtió en clásico. Obtuvo un considerable desarrollo teórico en los trabajos de Einstein y Smoluchowski y sirvió de base para la formación de una serie de apartados de la física moderna y de la química física, a saber, de la teoría de las fluctuaciones y de la teoría microscópica de la difusión. Al mismo tiempo, las investigaciones experimentales de las propiedades cinético-moleculares de los sistemas dispersos llevados a cabo por Perrin, Svedberg y otros científicos corroboraron la certeza de las ideas de las ciencias naturales materialistas que constituyen la base de la teoría cinético-molecular; debido a ello, estas investigaciones contribuyeron a que se encontrase la salida de la crisis filosófica en la física que se produjo en el linde de los siglos XIX y XX. Esto determina el valor científico general y de concepción del mundo de la teoría de las propiedades cinético-moleculares de los sistemas dispersos.

En la química coloidal moderna la investigación de las propiedades cinético-moleculares de los sistemas dispersos se utiliza ampliamente para el estudio de su estructura: para el análisis del grado de dispersión y de la distribución de las partículas de la fase dispersa por sus dimensiones [1, 2].

§ 1. Movimiento browniano y difusión en los sistemas coloidales

En 1827, el botánico inglés R. Brown, al observar en el microscopio las partículas del polen de las plantas suspendidas en agua, se fijó en que éstas se encontraban en continuo movimiento. Con el fin de comprobar si, acaso, este movimiento era resultado de la actividad vital de las células del polen, Brown llevó a cabo investigaciones similares con diminutísimas partículas de diferentes sustancias (minerales y orgánicas) y descubrió que, independientemente de la naturaleza de la sustancia, siendo elevado el grado de desmenuzamiento, se observa siempre el movimiento caótico de las partículas. La teoría de este fenómeno que recibió el nombre de *movimiento browniano* fue creada mucho más tarde por Einstein y Smoluchowski sobre la base de las ideas cinético-moleculares generales.

El movimiento térmico de las moléculas del medio de dispersión viene acompañado de impactos de las moléculas contra la superficie de las partículas de la fase dispersa, llevando al desplazamiento de estas últimas por acción de estos choques. La frecuencia de las oscilaciones de las moléculas en la fase dis-

persa líquida es del orden de 10^{12} s^{-1}, y el número total de moléculas en las proximidades de la superficie de la partícula cuyo tamaño es de cerca de 1 μm llega a 10^7, aproximadamente. El número total de impactos de las moléculas contra la superficie de una partícula semejante en un segundo constituye como 10^{19}; el mismo número de veces por un segundo la partícula cambia la dirección y la velocidad de su movimiento. Esta es la razón de que en un experimento real se observan ciertas trayectorias promediadas que describen los desplazamientos consecutivos de las partículas. Л

El desplazamiento de cada partícula en un intervalo de tiempo determinado Δt se puede proyectar sobre el eje x orientado arbitrariamente en el espacio (fig. V—1). Por cuanto el desplazamiento de cada partícula es aleatorio, las proyecciones correspondientes del desplazamiento de las partículas primera, segunda, tercera, etc. Δx_1, Δx_2, Δx_3 . . . también son aleatorias tanto por el signo, como por el módulo. Debido a ello, el desplazamiento medio $\overline{\Delta x} = \sum_i \Delta x_i / \mathcal{N}$ de todas las $\mathcal{N}$ partículas para el número $\mathcal{N}$ lo suficientemente grande resulta igual a cero: $\overline{\Delta x} = 0$ (en ausencia de flujo de líquido orientado o de gradiente de concentración de la fase dispersa). Sin embargo, las partículas se mueven y, en promedio, se alejan de la posición inicial. Para caracterizar la intensidad del movimiento browniano de las partículas de la fase dispersa es necesario efectuar el promediado de modo que los desplazamientos en las distintas direcciones no se sustraigan, sino se adicionen, es decir, conviene promediar los cuadrados de las proyecciones del desplazamiento. Precisamente como característica de este tipo Einstein eligió la magnitud

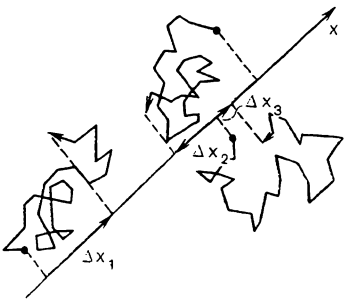


Fig. V—1. Trayectorias del movimiento browniano de las partículas

$$(\overline{\Delta x^2})^{1/2} = \left(\sum_i \Delta x_i^2 / \mathcal{N}\right)^{1/2},$$

que es la media cuadrática del desplazamiento de las partículas. Con el aumento del tiempo de observación Δt crece también el desplazamiento de las partículas $(\overline{\Delta x^2})^{1/2}$. La teoría del movimiento browniano establece la relación cuantitativa entre estas magnitudes.

Para hallar esta relación confrontemos el movimiento térmico de las partículas individuales en ausencia de gradiente de concentración de la fase dispersa con su movimiento colectivo («deriva») en presencia de dicho gradiente, es decir, con el proceso de difusión.

En 1855, Fick, por analogía con la ecuación de la conductibilidad térmica formuló la ley de la difusión (primera ley de Fick), de acuerdo con la cual

$$j_{\text{dif}} = \frac{1}{S}\frac{dm}{dt} = -D\frac{dc}{dx}, \qquad \text{(V—1)}$$

aquí j_{dif} es el flujo de difusión igual a la cantidad de sustancia que en 1 s pasa a través de la unidad de área de sección S normal a la dirección de la difusión; D es el coeficiente de difusión ($m^2 \cdot s^{-1}$); dc/dx, el gradiente de concentración; para la *difusión estacionaria* el gradiente de concentración dc/dx en cualquier punto del sistema es constante en el tiempo. Las dimensiones de j_{dif}, m y c

deben corresponder unas a otras. En adelante, para expresar la concentración, utilizaremos la designación c: el número de **moles de partículas** de la fase dispersa coloidal (contando por 1 mol $6 \cdot 10^{23}$ partículas coloidales) en una unidad de volumen del sistema, o n: el número de **partículas** en una unidad de volumen; en correspondencia, las dimensiones para los flujos se expresarán como $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ($j_{\text{dif},c}$) y $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ($j_{\text{dif},n}$). En el último caso la ecuación de Fick toma la forma $j_{\text{dif},n} = -D \frac{\text{d}n}{\text{d}x}$, la dimensión del coeficiente de difusión es la misma que en (V—1), o sea, $\text{m}^2 \cdot \text{c}^{-1}$.

Siguiendo a Nernst, la ecuación de Fick puede deducirse a partir de los conceptos cinético-moleculares. Analicemos el sistema disperso coloidal como disolución ideal en que el movimiento de las partículas se realiza por acción del gradiente del potencial químico condicionado por el gradiente de concentración de las partículas coloidales. En otras palabras, como fuerza motriz de la difusión interviene el gradiente de la presión osmótica de las partículas coloidales. Para una disolución ideal $\mu = \mu_0 + \text{RT} \ln c$; respectivamente, la «fuerza» que actúa sobre 1 mol de partículas es igual a

$$-\text{grad}\, \mu = -\text{RT} \frac{1}{c} \frac{\text{d}c}{\text{d}x};$$

el signo «menos» significa que la fuerza está orientada en el sentido de disminución del potencial químico (concentración de las partículas). En este caso sobre una partícula actúa la «fuerza media»:

$$F_1 = -\frac{\text{RT}}{\text{N}_\text{A} c} \frac{\text{d}c}{\text{d}x},$$

donde N_A es el número de Avogadro.

Por cuanto el movimiento de las partículas tiene lugar en un medio viscoso con la viscosidad η, nos valdremos de la ley de Stokes para determinar la velocidad media de desplazamiento de una partícula de forma esférica:

$$v = \frac{F_1}{B} = \frac{F_1}{6\pi\eta r} = -\frac{\text{RT}}{6\pi\eta r \text{N}_\text{A}} \frac{1}{c} \frac{\text{d}c}{\text{d}x};$$

aquí $B = 6\pi\eta r$ es el coeficiente de rozamiento, y r, el radio de las partículas.

El flujo de partículas será igual al producto de la velocidad media de desplazamiento de la partículas por su concentración:

$$j_{\text{dif},c} = vc = -\frac{\text{RT}}{6\pi\eta r \text{N}_\text{A}} \frac{\text{d}c}{\text{d}x}. \qquad \text{(V—2)}$$

Al comparar las expresiones (V—1) y (V—2), hallamos para el coeficiente de difusión

$$D = \frac{\text{RT}}{6\pi\eta r \text{N}_\text{A}} = \frac{\text{kT}}{6\pi\eta r}. \qquad \text{(V—3)}$$

Esta relación obtenida por Einstein en 1908 da la posibilidad, basándose en la determinación experimental del coeficiente de difusión de las partículas coloidales, de calcular su tamaño y, para el tamaño conocido de las partículas, determinar el número de Avogadro.

Durante la aplicación directa de la primera ley de Fick para la determinación experimental del coeficiente de difusión se requiere, hablando en general, estudiar la difusión **estacionaria**. Con este fin sería necesario mantener por los dos lados de la celdilla cilíndrica (de sección S y longitud l) en que transcurre la difusión concentraciones constantes c_2 y c_1 y medir la cantidad de sustancia $\Delta m/\Delta t$ transferida a través de la celdilla por unidad de tiempo. Por cuanto el

gradiente de concentración es, en este caso, constante por la longitud l de la celdilla y es igual a

$$\frac{dc}{dx} = \frac{c_2 - c_1}{l},$$

el coeficiente de difusión se halla a partir de la expresión

$$D = |j_{dif}| \frac{l}{\Delta c} = \frac{\Delta m}{\Delta t S} \frac{l}{c_2 - c_1}. \qquad (V-4)$$

En la práctica, sin embargo, se emplean los métodos de medición del coeficiente de difusión basados en el estudio de la **difusión no estacionaria**, cuando el gradiente de concentración dc/dx es inconstante en el tiempo. El principio de estos métodos consiste en estudiar la distribución de la concentración $c(x, t)$ por la longitud de la celdilla de difusión y de la variación de esta distribución en el proceso de difusión. Para lograr este objetivo, la disolución de concentración conocida c_0 se pone en contacto por el plano $x = 0$ (fig .V—2) con el medio de dispersión puro ($c = 0$), y se observa el «ensanchamiento» difusivo gradual del salto brusco de la concentración.

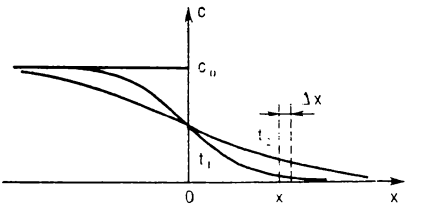


Fig. V—2. Variación de la distribución de la concentración en el proceso de difusión

Para describir las leyes generales de la difusión no estacionaria se recurre a la diferenciación de la expresión de la primera ley de Fick respecto a la coordenada x (para la difusión unidimensional en la celdilla de sección constante de área unidad):

$$\frac{\partial j_{dif}}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial c}{\partial x}\right). \qquad (V-5)$$

La transición a las derivadas parciales está relacionada con el hecho de que la concentración c es función tanto de la coordenada, como del tiempo. Para los sistemas diluidos, cuando el coeficiente de difusión no depende de la concentración c y, por consiguiente, tampoco de la coordenada x, se puede escribir:

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial c}{\partial x}\right) = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \qquad (V-6)$$

Analicemos el elemento de volumen de la celdilla cuya longitud es Δx. En cada momento dado de tiempo la magnitud

$$-\Delta j_{dif} = j_{dif}(x) - j_{dif}(x + \Delta x)$$

no es sino la diferencia de flujos de sustancia de izquierda a derecha: a través del plano x y, correspondientemente, a través del plano $x + \Delta x$, es decir, caracteriza la velocidad de acumulación de la sustancia en el elemento de volumen examinado. En el curso del tiempo Δt esta diferencia de flujos de sustancia al volumen y a partir de éste llevará a la variación de la concentración Δc en el punto x igual a:

$$\Delta c = \frac{[j_{dif}(x) - j_{dif}(x + \Delta x)]}{\Delta x} \Delta t.$$

De aquí

$$\left(\frac{\Delta c}{\Delta t}\right)_{x=const} = -\left(\frac{\Delta j_{dif}}{\Delta x}\right)_{t=const}, \text{ o bien}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial j_{dif}}{\partial x}. \qquad (V-7)$$

Uniendo las expresiones (V—5), (V—6) y (V—7) obtenemos otra anotación de la ley de Fick que se denomina a veces segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \qquad \text{(V—8)}$$

La integración de esta ecuación diferencial en derivadas parciales análoga a la ecuación de conductibilidad térmica (es decir, a la ecuación de tipo parabólico) debe proporcionar la variación de la distribución de las concentraciones en el tiempo $c = c(x, t)$. Con este fin se introduce la derivada auxiliar $y = x/\sqrt{2Dt}$, y la segunda ley de Fick se escribe en la forma

$$-y \frac{dc}{dy} = \frac{d^2c}{dy^2}.$$

La primera integración de esta ecuación nos da

$$\frac{dc}{dy} = \alpha_1 e^{-y^2/2}, \qquad \text{(V—9)}$$

lo que se comprueba fácilmente por sustitución; aquí α_1 es la constante de integración igual al valor de dc/dy en el punto $y = 0$. Durante la segunda integración obtenemos

$$c(x, t) = \alpha_2 + \alpha_1 \int_0^{y=x/\sqrt{2Dt}} e^{-y^2/2}\, dy,$$

donde α_2 es la segunda constante de integración. Supongamos, como se representa en la fig. V—2, que en el momento de tiempo $t = 0$ en el punto $x = 0$ la concentración, con un salto, varía desde el valor c_0 hasta 0. En este caso, como condiciones límite para cualquier tiempo finito t intervienen: $c \to 0$ para $x \to \infty$ y $c \to c_0$ para $x \to -\infty$. Puesto que

$$\int_0^\infty e^{-y^2/2}\, dy = \sqrt{\frac{\pi}{2}},$$

la resolución se puede escribir en la forma

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2}\left(1 - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{y=x/\sqrt{2Dt}} e^{-y^2/2}\, dy\right), \qquad \text{(V—10)}$$

o bien,

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2}\left[1 - \Phi\left(y = x/\sqrt{2Dt}\right)\right]. \qquad \text{(V—10a)}$$

Aquí $\Phi(y) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^y e^{-y^2/2}\, dy$ es la integral de la probabilidad (función tabulada).

A partir de la expresión (V—10a) se advierte que a la relación constante $x^2/2Dt = k^2 = \text{const}$ le corresponde la concentración constante $c^* = \frac{1}{2} c_0 [1 - \Phi(k)]$, o sea, la cinética del desplazamiento $x(c^*, t)$ —de la sección con cierta concentración constante c^* («frente de difusión»)— se describe por la relación de la forma:

$$x^2(c^*, t) = 2k^2Dt, \qquad \text{(V—11)}$$

partículas, y desde el segundo volumen hacia el primero a través del mismo plano pasarán $\frac{1}{2} n_2 \xi$ partículas. El flujo resultante de partículas a través del plano medio B constituirá:

$$j_{\text{dif}} = \frac{n_1 - n_2}{2\Delta t} \xi.$$

En este caso, el gradiente de concentración correspondiente a su variación a la distancia ξ entre los puntos medios de los volúmenes 1 y 2 es igual a

$$\frac{dn}{dx} = \frac{n_2 - n_1}{\xi}.$$

Al comparar la ley de Fick (V—1) con estas ecuaciones se puede escribir:

$$j_{\text{dif}} = \frac{n_1 - n_2}{2\Delta t} \xi = -D \frac{n_2 - n_1}{\xi}.$$

De aquí obtenemos:

$$\xi^2 = 2D\Delta t; \qquad \text{(V—12)}$$

esta relación quedó establecida por Einstein y Smoluchowski en 1905—1906. De este modo, por medio del coeficiente de difusión D resultaron conectadas las descripciones **macroscópica** $c\ (x,\ t)$ y **microscópica** $\overline{\Delta x^2}\ (\Delta t)$ del proceso de difusión.

La comprobación de la teoría del movimiento browniano se realizó por una serie de científicos (Svedberg, Westgren, Perrin, De Broglie y otros) tanto por observación de partículas individuales, como por observación de la difusión en el sistema disperso.

Se estudiaba en esta ocasión la influencia de diferentes factores: la temperatura, la viscosidad del medio de dispersión y las dimensiones de las partículas, sobre el valor del desplazamiento browniano ξ. Quedó demostrado que la teoría de Einstein—Smoluchowski describe bien los datos experimentales.

El papel especial de la teoría de Einstein—Smoluchowski en la historia del desarrollo de la ciencia está relacionado con el hecho de que esta teoría, al estudiar el movimiento de partículas coloidales individuales, ofrece la posibilidad de determinar la constante de Boltzmann k:

$$k = \frac{6\pi\eta r}{T} \frac{\overline{\Delta x^2}}{2\Delta t}. \qquad \text{(V—13)}$$

Por cuanto la constante de los gases R se determina a partir de experimentos independientes (macroscópicos), la observación del movimiento de las partículas **individuales** (microscópicas) de la fase dispersa abría el camino para una nueva determinación independiente del número de Avogadro $N_A = R/k$. Estas mediciones llevadas a cabo por Perrin y col. en la suspensión de goma guta proporcionaron para N_A los valores $(5{,}6...9{,}4)\cdot 10^{23}$. Más tarde, Fletcher en los experimentos con gotitas de aceite suspendidas en gases obtuvo para N_A el valor $(6{,}03 \pm 0{,}12)\cdot 10^{23}$, muy cercano al moderno.

Estos experimentos permitieron observar directamente el movimiento térmico de las partículas y determinar sus características cuantitativas. Con ello se refutaba la afirmación de W. Ostwald, enunciada con varios años de antelación a este acontecimiento, acerca de la imposibilidad, de principio, de confirmar experimentalmente la hipótesis cinético-molecular.

De modo análogo puede obtenerse la expresión para la velocidad del movimiento browniano rotatorio, de acuerdo con la cual el cuadrado medio del ángulo

de giro φ de la partícula es proporcional al tie

$$\overline{\Delta\varphi^2} = 2\Theta\Delta t.$$

El valor del coeficiente de la difusión rotatoria por la expresión

$$\Theta = \frac{kT}{8\pi\eta r^3},$$

donde r es el radio de la partícula. La determi número de Avogadro por la velocidad del mo las partículas próximas a las esféricas dio el

El movimiento browniano rotatorio cond de las partículas anisométricas si éstas, previa u otro modo, por ejemplo, en el flujo del med lo XI) o por acción del campo eléctrico [3]. I ordenación se puede determinar el coeficiente las dimensiones y la forma conocidas de las p Avogadro. En este caso, las partículas tienen trica, y sus coeficientes de difusión progresiva y proporcionado por la fórmula para las partíc para los elipsoides de revolución alargados con cipales $d_1 : d_2 = 1 : 10$, el coeficiente D const sión de las partículas esféricas (con el mism expresión (V—3).

§ 2. Algunas relaciones de la teoría d

Las investigaciones del movimiento brow dispersa sirvieron de base para el desarrollo d a saber, la teoría de las fluctuaciones. Las obs miento browniano demostraron que el número pequeño varía ininterrumpidamente, desviá

La probabilidad w de la fluctuación del men estudiado viene determinada por el tra tendientes a eliminar la fluctuación:

$$w \backsim \exp\left(-\frac{\mathcal{A}}{kT}\right.$$

($\backsim$ significa proporcionalidad).

Examinemos la aparición de la fluctuación men V pequeño en comparación con el volum diciones de equilibrio, para la concentración i es mínima, y su derivada respecto a la concen mente, el trabajo de aparición de la fluctuación derivada —no igual a cero— $d^2\mathcal{F}/dc^2$ en el

$$\mathcal{A} = \delta^2\mathcal{F} = \frac{1}{2}\frac{d^2\mathcal{F}}{dc^2}$$

En este caso

$$w(\Delta c) \backsim \exp\left(-\frac{\quad}{2kT}\right.$$

en este caso, el cuadrado medio de las fluctuaciones relativas es inversamente proporcional al número medio de partículas observadas:

$$\overline{\left(\frac{\Delta \mathcal{N}}{\mathcal{N}}\right)^2} = \frac{1}{\overline{\mathcal{N}}}. \qquad \text{(V—22)}$$

Smoluchowski obtuvo también las expresiones para la frecuencia de aparición de las fluctuaciones, el tiempo medio de observación de la fluctuación y el cuadrado medio de variación del número de partículas entre dos observaciones.

En la tabla 5 se comparan los resultados del cálculo verificado por la fórmula (V—21) con los datos experimentales de Westgren que calculaba el número de partículas en un volumen pequeño. A partir de la tabla 5 se advierte que los resultados experimentales (para el número medio de partículas observadas igual a 1,45) se describen bien por la función de distribución (V—21).

Tabla 5

Comparación de los resultados experimentales obtenidos por Westgren con los calculados de acuerdo con la ecuación (V — 21) de la teoría de Smoluchowski

Número de partículas	0	1	2	3	4	5	6	7
Cuántas veces se observó el número de partículas dado	381	568	357	175	67	28	5	2
Cálculo por (V—21)	380	542	384	184	66	19	5	2

La teoría de Smoluchowski liga las variaciones de fluctuación en el tiempo con la transferencia de las partículas a través de los límites del volumen pequeño que se examina y, de este modo, con el proceso de difusión y con el parámetro principal que la describe, o sea, con el coeficiente de difusión D. Esta circunstancia, a su vez, desbroza otro camino independiente para la evaluación del número de Avogadro. Estos cálculos por 75 000 observaciones en el ultramicroscopio del número de partículas con el radio de 62,5 nm en el sol de oro permitieron obtener el valor de N_A igual a $6{,}09 \cdot 10^{23}$.

Para concluir el párrafo detengámonos brevemente en las particularidades de la manifestación de los fenómenos osmóticos en los sistemas dispersos.

Durante la investigación de los sistemas coloidales Graham no logró descubrir la presión osmótica. Consideró este hecho como base para la división de las disoluciones en sistemas coloidales y en verdaderas disoluciones. Sin embargo, investigaciones realizadas más tarde, en particular, llevadas a cabo por Sabaneiev en las disoluciones de proteínas, demostraron que en semejantes sistemas sí se puede observar una presión osmótica medible, aunque insignificante por su magnitud. El valor pequeño de la presión osmótica de los sistemas coloidales está relacionado con las dimensiones relativamente grandes (en comparación con las moleculares) de las partículas y, en correspondencia, su pequeña cantidad en una unidad de volumen. En efecto, para los sistemas ideales la presión osmótica Π es proporcional a la concentración de las partículas c, es decir, al número de partículas n en una unidad de volumen:

$$\Pi = c\mathrm{RT} = n\mathrm{kT}. \qquad \text{(V—23)}$$

Tratándose de las verdaderas disoluciones, para la concentración $c = 10^2$ mol/m^3 y $n = 6 \cdot 10^{25}$ partículas/m^3, la presión osmótica alcanza los valores del orden de $6 \cdot 10^{25} \cdot 4 \cdot 10^{-21} = 2{,}4 \cdot 10^5$ Pa (2,4 atm). Para los sistemas coloidales liófobos el número de partículas en 1 m^3 no supera, por regla general, 10^{21}, y la presión osmótica, correspondientemente, no excede de fracciones de milímitro de columna de agua. Además de las dificultades experimentales durante la determinación de las magnitudes tan insignificantes, unos errores considerables los

introduce la presencia de los electrólitos cuya eliminación total es imposible, por cuanto debido a ello se altera la estabilidad del sistema disperso (véase el capítulo X). La presencia de los electrólitos lleva a la aparición de presiones osmóticas mucho mayores por su valor, y cuando existen membranas, al establecimiento de equilibrio iónico de membrana (equilibrio de Donnan; véase el § 5 del capítulo VII).

En los sistemas dispersos liófilos, por ejemplo, en las disoluciones de compuestos macromoleculares, la concentración de la fase dispersa puede ser lo suficientemente alta; correspondientemente, también la presión osmótica alcanza valores registrados con fiabilidad. En este caso, la medición de la presión osmótica, al igual que la utilización de los métodos de ebulloscopia y crioscopia ligados con ésta, abre el camino para estudiar tales sistemas, en particular, para la determinación de la masa molecular de los compuestos macromoleculares.

Los fenómenos osmóticos vinculados con la presencia de los polielectrólitos son de gran importancia en la vida del mundo animal y vegetal, debido a que, en un grado considerable, determinan la distribución del agua y de las sustancias disueltas en los tejidos de los organismos vivos los cuales contienen numerosos «tabiques» semipermeables (membranas celulares, paredes de los vasos sanguíneos y del tubo digestivo, etc.)

Al referirse a los fenómenos osmóticos en los sistemas dispersos conviene tener en cuenta que la determinación del valor de la presión osmótica siempre se basa en la aplicación de las llamadas membranas semipermeables, a través de las cuales pueden difundir las moléculas del medio de dispersión mas son incapaces de penetrar grandes moléculas y partículas coloidales. Semejantes membranas, de por sí, son sistemas coloidales y sirven de objeto de multifacéticas investigaciones químico-coloidales (véase, por ejemplo, el § 5 del capítulo VII).

§ 3. Sedimentación en los sistemas dispersos; métodos de sedimentación del análisis de dispersión

Durante la sedimentación (precipitación) de las partículas en el campo de gravedad su movimiento se realiza por acción de la fuerza F_g igual al peso de las partículas en el medio dado. Para las partículas esféricas de radio r

$$F_g = \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0) g, \qquad \text{(V—24)}$$

donde g es la aceleración de la caída libre, y ρ y ρ_0, las densidades de la sustancia de la partícula y del medio de dispersión, respectivamente. Al movimiento de las partículas en un medio viscoso (newtoniano; véase el capítulo XI) se opone la fuerza, que surge, de resistencia viscosa F_η definida por la ley de Stokes:

$$F_\eta = Bv = 6\pi\eta r v, \qquad \text{(V—25)}$$

donde B es el coeficiente de rozamiento de las partículas; η, la viscosidad del medio de dispersión, y v, la velocidad del movimiento.

El movimiento acelerado de las partículas bajo la acción de la fuerza de gravedad tiene lugar hasta el momento en que la fuerza F_g quede equilibrada por la fuerza de resistencia viscosa F_η, después de lo cual el movimiento se transforma en uniforme y se efectúa a velocidad constante:

$$v = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 g (\rho - \rho_0)}{6\pi\eta r} = \frac{2r^2 g (\rho - \rho_0)}{9\eta}. \qquad \text{(V—26)}$$

Como se ve de la relación obtenida, la velocidad de sedimentación de la partícula es proporcional al cuadrado de su radio. Ésta es la razón de que por medición de la velocidad de sedimentación de las partículas con densidad conocida es posible determinar sus dimensiones, o, si el sistema es polidisperso, la distribución por los tamaños. En este caso, por regla general, no se recurre a la observación directa de la velocidad de sedimentación de las partículas individuales, sino a la medición de algún parámetro aditivo, por ejemplo, del carácter de distribución de las partículas por la altura y de su variación en función del tiempo. Un método difundido de determinación de las dimensiones de las partículas de la fase dispersa y del carácter de su distribución por los tamaños es el **análisis por sedimentación** o por precipitación [4—6]. Examinemos a título de un ejemplo simple precisamente este método. Se basa en el registro de la variación en función del tiempo t del peso del precipitado P que se acumula en la cápsula durante la sedimentación de las partículas de la fase dispersa las cuales, al principio, se encontraban distribuidas uniformemente por la altura H en el volumen del medio de dispersión (fig. V—4).

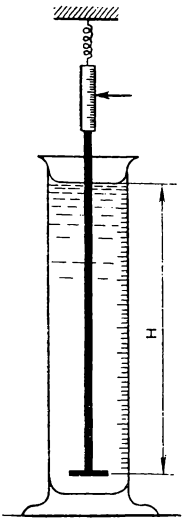


Fig. V—4. Sedimentómetro elemental

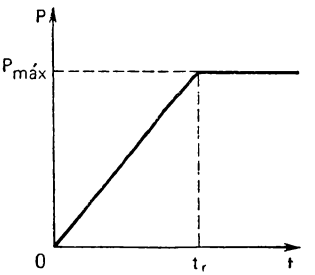


Fig. V—5. Curva de acumulación para un sistema disperso

Para un sistema monodisperso la variación del peso del sedimiento P en función del tiempo representa una recta (fig. V—5) cuya tangente del ángulo de inclinación respecto al eje de abscisas es proporcional a la concentración de las partículas de la fase dispersa c (a la masa de partículas en una unidad de volumen del sistema), a la velocidad de su sedimentación v, a la diferencia relativa de las densidades de la fase dispersa y del medio de dispersión $(\rho - \rho_0)/\rho$ y al área de la cápsula S en la cual se acumula el precipitado:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{P}{t} = c\left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho}\right) vSg. \qquad \text{(V—27)}$$

Es evidente que la variación del peso del precipitado está relacionada, en este caso, con la variación de su masa $m = cvSt$ mediante la expresión:

$$\frac{dP}{dt} = \left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho}\right) g \frac{dm}{dt}. \qquad \text{(V—28)}$$

La velocidad constante de acumulación del sedimento se observa, en correspondencia con (V—26) hasta el momento de tiempo t_r

$$t_r = \frac{H}{v} = \frac{9\pi H}{2r^2(\rho - \rho_0)g}, \qquad \text{(V—29)}$$

al cual corresponde la completa sedimentación de todas las partículas de radio r. Entonces, el peso del precipitado en la cápsula constituye

$$P_{\text{máx}} = c\left(\frac{\rho-\rho_0}{\rho}\right) SHg, \qquad \text{(V—30)}$$

y la masa,

$$m_{\text{máx}} = cSH. \qquad \text{(V—31)}$$

Para este momento de tiempo se sedimentan totalmente también aquellas partículas que, incialmente, se encontraban en la capa superior de la suspensión a la distancia H de la cápsula. En cualqiuer momento intermedio de tiempo $t < t_r$ la parte perteneciente al precipitado en la cápsula constituye

$$\frac{P(t)}{P_{\text{máx}}} = \frac{m(t)}{m_{\text{máx}}} = \frac{t}{t_r},$$

y la velocidad relativa de acumulación del sedimento es igual a

$$\frac{\mathrm{d}(P/P_{\text{máx}})}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}(m/m_{\text{máx}})}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{t_r}. \qquad \text{(V—32)}$$

Seguidamente, para $t > t_r$, el peso del precipitado en la cápsula, como es natural, no cambia, y en la curva de dependencia $P(t)$ debe aparecer un codo cuando $t = t_r$. El valor de t_r permite determinar la velocidad de movimiento de las partículas que recorrieron en este tiempo el camino H:$v = H/t_r$ y, por consiguiente, también el tamaño de las partículas r:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho-\rho_0)g}\,\frac{H}{t_r}}. \qquad \text{(V—33)}$$

En un sistema polidisperso real los valores de r vienen distribuidos por cierto intervalo desde $r_{\text{mín}}$ hasta $r_{\text{máx}}$, y la composición por fracciones puede caracterizarse mediante la correspondiente función de distribución, por ejemplo, mediante la **función diferencial de distribución** de la masa de las partículas por sus dimensiones $f(r)$. En este caso, la magnitud

$$f(r) = \frac{1}{m_{\text{máx}}}\,\frac{\mathrm{d}m(r)}{\mathrm{d}r} \qquad \text{(V—34)}$$

es la parte perteneciente a la masa de las partículas cuyo radio se encuentra en el intervalo desde r hasta $r + \mathrm{d}r$.

De ordinario, se supone que durante la precipitación de tal sistema polidisperso las partículas de distintas dimensiones se sedimentan independientemente unas de otras y se muven con la velocidad $v(r)$ determinada para cada una de las dimensiones. A raíz de ello, en lugar de una velocidad constante de acumulación del sedimento durante todo el tiempo de sedimentación, hecho que es característico para un sistema monodisperso, durante la sedimentación de los sistemas polidispersos se opera un cambio continuo de la velocidad de acumulación del sedimento y, correspondientemente, la variación del peso del sedimento en función del tiempo tiene la forma de una curva suave (fig. V—6).

Para la descripción de la sedimentación de una fracción lo suficientemente estrecha de las partículas con las dimensiones desde r hasta $r + \Delta r$ se puede aplicar la expresión (V—32); sin embargo, en este caso, las magnitudes $m(t)$ y $m_{\text{máx}}$ deben referirse a la fracción examinada, es decir, se deben tomar en la forma $\Delta m(t)$, $\Delta m_{\text{máx}}$:

$$\frac{\mathrm{d}[\Delta m(t)/\Delta m_{\text{máx}}]}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{t_r}. \qquad \text{(V—35)}$$

Teniendo en cuenta que $\Delta m = \frac{dm(t)}{dr} \Delta r$ y $\Delta m_{máx} = m_{máx} f(r) \cdot \Delta r$, la expresión (V—35) se puede escribir en la forma

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{m_{máx} f(r)} \frac{dm}{dr}\right) = \frac{1}{f(r)} \frac{d^2 (m/m_{máx})}{dt\, dr} = \frac{1}{t_r}.$$

De aquí, tomando como derivada independiente $t = t_r$, obtenemos:

$$f(r) = \frac{d(m/m_{máx})}{dt\, dr} t_r = \frac{d(m/m_{máx})}{dt^2} \frac{t}{dr/dt}.$$

De conformidad con (V—33) tenemos:

$$\frac{dr}{dt} = -\frac{1}{2}\left[\frac{9\eta H}{2(\rho-\rho_0) g}\right]^{1/2} t^{-3/2}.$$

Por consiguiente, la función de distribución de las partículas por las dimensiones $f(r)$ puede determinarse directamente a partir de los valores de la segunda derivada respecto al tiempo de la masa relativa $m(t)/m_{máx}$, o, lo que es lo mismo, del peso relativo $P/P_{máx}$ del sedimento:

$$f(r) = -2\left[\frac{2(\rho-\rho_0) g}{9\eta H}\right]^{1/2} t^{5/2} \frac{d^2 (P/P_{máx})}{dt^2}. \qquad \text{(V—36)}$$

Cabe señalar que a los valores del radio de las partículas fuera de los límites $r_{mín}$ y $r_{máx}$ corresponden los valores iguales a cero de las segundas derivadas $\frac{d^2 (P/P_{máx})}{dt^2}$. A los tiempos menores que el tiempo de sedimentación completa de las partículas de las más grandes dimensiones corresponde el tramo lineal inicial de la curva de acumulación del precipitado $P(t)$, y a los tiempos mayores que el tiempo de sedimentación de las partículas más pequeñas, el segundo tramo lineal horizontal, es decir, el valor constante del peso del sedimento después de terminar la precipitación (véase la fig. V—6).

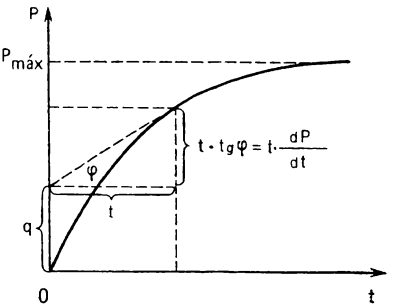


Fig. V—6. Curva de acumulación para un sistema polidisperso

Durante la elaboración de los datos del análisis por sedimentación se recurre a la diferenciación gráfica de la curva de acumulación del precipitado. Este método de determinación de la curva de distribución de las partículas por las dimensiones se basa en la ecuación de Svedberg—Oden

$$P = q + t\frac{dP}{dt}, \qquad \text{(V—37)}$$

en la cual la magnitud q representa el peso de las partículas con las dimensiones mayores que las de las partículas $r_t = r(t)$ que terminan su sedimentación en el momento de tiempo t (es decir, de todas aquellas fracciones que se sedimentaron por completo para el momento t). Esta ecuación tiene el sentido físico simple: por cuanto la velocidad de incremento del peso del precipitado dP/dt en cualquier momento de tiempo prefijado t viene determinada por la sedimentación de las partículas con las dimensiones menores que $r_t = r(t)$, y por cuanto

hasta este momento de tiempo la acumulación de semejantes partículas transcurría a velocidad constante, el producto $t\ (dP/dt)$ no es sino el peso de las partículas de dimensiones $r < r_t$ que se precipitaron para el tiempo t en la cápsula del sedimentímetro, mientras que el residuo $q = P - t\ (dP/dt)$ es el peso de partículas más grandes que ya concluyeron su sedimentación. Gráficamente, la magnitud q es un segmento cortado en el eje de ordenadas por la tangente hacia la curva $P\ (t)$ (véase la fig. V—6). Al trazar semejantes tangentes y determinar para cada una de éstas los valores de q y las dimensiones de las partículas $r\ (t)$ que están terminando la sedimentación para el momento de tiempo t, se obtiene la llamada curva integral de distribución $\frac{q(r)}{P_{máx}}$. La segunda diferenciación de esta curva da la curva diferencial de distribución (fig. V—7).

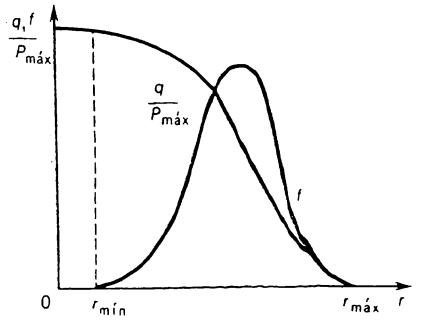


Fig. V—7. Curvas integral y diferencial de distribución de las partículas

Se emplean también métodos numéricos de elaboración de las curvas de acumulación sobre la base de utilización de determinadas expresiones analíticas para la función de distribución y, en correspondencia, para la curva de acumulación. Este hecho permite, especialmente, si se utiliza la técnica computadora, reducir de modo sustancial el procesamiento de los datos experimentales obtenidos por el análisis por sedimentación: en este caso, el procedimiento se reduce a la determinación de los parámetros de la ecuación que describe la función de distribución por medio de varios puntos de la curva de acumulación. Se sobreentiende que al recurrir a estos métodos de cálculo es necesaria la confirmación experimental de la posibilidad de aplicar la función elegida que aproxima la curva de distribución.

Además de las curvas examinadas de distribución de la masa de las partículas por las dimensiones $f\ (r) = d\ (m/m_{máx})/dr$, se hace uso, a veces, también de otras distribuciones («renormadas»), por ejemplo, la distribución diferencial del número de partículas $\mathcal{N}$ por sus dimensiones $f_{\mathcal{N}}\ (r) = d\ (\mathcal{N}/\mathcal{N}_{máx})/dr$ y la distribución diferencial de la superficie de las partículas S por sus dimensiones $f_S\ (r) = d\ (S/S_{máx})/dr$, donde $\mathcal{N}_{máx}$ es el número total de partículas, y $S_{máx}$, su superficie total. Entre estas funciones de distribución existe la siguiente ligazón evidente[1]):

$$f_{\mathcal{N}}(r) = \frac{m_{máx}}{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho \mathcal{N}_{máx}} f(r), \qquad \text{(V—38)}$$

$$f_S(r) = 4\pi r^2 f_{\mathcal{N}}(r) \frac{\mathcal{N}_{máx}}{S_{máx}} = \frac{3m_{máx}}{\rho r S_{máx}} f(r). \qquad \text{(V—39)}$$

El método de sedimentación del análisis de dispersión se utiliza, habitualmente, tan sólo para los sistemas que contienen partículas cuyos radios se encuentran dentro de los límites de 1 a 100 μm. Cuando se sedimentan partículas más grandes en los medios poco viscosos, por ejemplo, en el agua, es necesario tomar en consideración las desviaciones respecto a la ecuación de Stokes relacionadas con el contorneamiento turbulento de las partículas por el medio, así como introducir correcciones para el movimiento acelerado de las partículas al comienzo de la sedimentación. Sobre la sedimentación de las partículas con las dimensiones de fracciones de micrómetro y menores ejercen un influjo sustancial los fenómenos de difusión.

---

[1]) Más detalladamente véase [7].

§ 4. Equilibrio de sedimentación-difusión en los sistemas dispersos. Aplicación de las centrifugadoras para el análisis de dispersión

La sedimentación de las partículas de la fase dispersa por acción de la fuerza de gravedad conduce a la concentración de las partículas en la parte inferior del recipiente (o en la parte superior, si la densidad de la sustancia de la fase dispersa es menor que la del medio de dispersión). Para las partículas de dimensiones lo suficientemente pequeñas en las cuales la propensión a la sedimentación está menos expresa, mientras que el coeficiente de difusión es más alto, a la sedimentación se opone la tendencia a la distribución uniforme de las partículas por la altura debido al movimiento browniano. Si entre los procesos de sedimentación y de difusión llega el equilibrio: el *equilibrio de sedimentación-difusión*, entonces, se establece también una distribución determinada de equilibrio de las partículas por la altura. La condición de equilibrio de sedimentación-difusión puede obtenerse tanto a partir de las consideraciones cinéticas, como termodinámicas.

El enfoque cinético se basa en la comparación del flujo de difusión de las partículas hacia arriba, a lo largo de la coordenada z:

$$j_{\text{dif}\cdot n} = -D\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}z} = -\frac{\mathrm{kT}}{6\pi\eta r}\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}z}$$

con el flujo de sedimentación dirigido hacia abajo:

$$j_{\text{sed}\cdot n} = vn = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho_0)g}{6\pi\eta r}n;$$

aquí n es la concentración de las partículas (el número de partículas en 1 m^3), y v, la velocidad de la sedimentación. A la condición de equilibrio dinámico entre la difusión y la sedimentación corresponde la igualdad (por el valor absoluto) de los flujos $j_{\text{dif}} = j_{\text{sed}}$, es decir

$$-D\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}z} = vn,$$

o bien

$$\frac{\mathrm{d}n}{n} = -\frac{v}{D}\,\mathrm{d}z.$$

Al integrar esta ecuación dentro de los límites de 0 y z y, conformemente, de n_0 a n, obtenemos:

$$n = n_0\exp\left[-\frac{v}{D}z\right] = n_0\exp\left[\frac{\frac{4}{3}\pi r^3(\rho-\rho_0)gz}{\mathrm{kT}}\right]. \qquad \text{(V—40)}$$

Esta expresión que describe la distribución de la concentración de las partículas por la altura es aplicable tanto a los sistemas coloidales, como a los gases. Puesto que para los gases ideales la concentración es proporcional a la presión, la ecuación (V—40), en este caso, se puede anotar en la siguiente forma:

$$p(z) = p_0\exp\left(-\frac{m_{\text{mol}}gz}{\mathrm{kT}}\right), \qquad \text{(V—41)}$$

aquí m_{mol} es la masa de la molécula. La ecuación (V—41) lleva el nombre de *fórmula barométrica de Laplace.*

La condición de equilibrio de sedimentación-difusión puede obtenerse también por «vía termodinámica», partiendo de la suposición acerca de la constancia del potencial químico de gravitación (potencial químico generalizado que toma en consideración la influencia del campo externo de gravedad) y la aplicabilidad al sistema disperso de las leyes de los sistemas ideales, o sea

$$\mu(z) + N_A m' g z = \text{const},$$
$$\mu(z) = \mu_0 + RT \ln n(z),$$

donde $m' = [(\rho - \rho_0)/\rho]\, m$ es la masa «eficaz» de las partículas. De aquí obtenemos:

$$N_A m' g z + RT \ln n(z) = RT \ln n_0,$$
$$\ln \frac{n(z)}{n_0} = -\frac{N_A m' g z}{RT},$$

es decir, una expresión idéntica a la (V—40).

La ecuación (V—40) permite determinar la altura z en la cual la concentración de la fase dispersa disminuye un número determinado de veces en comparación con la altura $z = 0$.

Como parámetro que caracteriza el grado de desarrollo de la «atmósfera difusa» formada por las partículas de la fase dispersa suspendidas en el medio de dispersión se puede elegir la altura en la cual la concentración de las partículas decrece e veces:

$$z_{1/e} = kT/m'g = D/v, \qquad \text{(V—42)}$$

o dos veces: $z_{1/2} = (\ln 2)\, z_{1/e} = 0{,}69\, z_{1/e}$.

Para las moléculas de gases, por ejemplo, de oxígeno, la magnitud $z_{1/2}$ resulta igual a 5 km, aproximadamente, para las partículas del sol de oro muy disperso ($r \sim 10$ Å) $z_{1/2} \sim 3{,}5$ m, y para las partículas de las suspensiones de la goma guta ($r \sim 0{,}37$ μm) $z_{1/2} \sim 0{,}1$ mm.

Valiéndose de la ecuación (V—40), Perrin, sobre la base del estudio experimental de la distribución del número de partículas por la altura en las suspensiones de la goma guta calculaba el valor del número de Avogadro; también en este caso el valor de $N_A = 6{,}7 \cdot 10^{23}$, hallado por él, es próximo al moderno.

Para los sistemas dispersos con las dimensiones de las partículas menores que 0,1 μm la observación directa del establecimiento del equilibrio de sedimentación-difusión en el campo de gravedad de la Tierra se ve sustancialmente dificultada o resulta prácticamente imposible, por cuanto en este caso el equilibrio se alcanza con extraordinaria lentitud. El tiempo característico necesario para el establecimiento del equilibrio se puede evaluar por el orden de magnitud como tiempo de sedimentación t_{sed} por la altura $z_{1/e}$ o como tiempo de desplazamiento del frente de difusión a la misma distancia. Como quiera que $t_{sed} \backsim z_{1/e}/v$ y $z_{1/e} \backsim D/v$, tenemos $t_{sed} \backsim D/v^2$. Al sustituir en esta expresión el valor de $D = kT/6\pi\eta r$ y $v = 2r^2 g(\rho - \rho_0)/9\eta$, hallamos que el tiempo de establecimiento del equilibrio es inversamente proporcional al quinto grado del tamaño de la partícula (o sea, a la masa en la potencia 5/3) y al cuadrado de la aceleración de la gravedad: $t_{sed} \backsim kT\eta/r^5 (\rho - \rho_0)^2 g^2$. Respectivamente, para las partículas con las dimensiones mucho menores que 0,1 μm, el tiempo de establecimiento del equilibrio llega ya a varios años. El largo lapso necesario para que se establezca el equilibrio de sedimentación-difusión, aumenta la probabilidad de alteración de la estabilidad de las condiciones del experimento (aparición de flujos de convección debido a sacudidas mecánicas casuales o las oscilaciones de la temperatura, etc.); como resultado, también este método de

observación, a la par de la ordinaria sedimentación, se convierte en inaplicable para el estudio de los sistemas dispersos con el grado de dispersión coloidal.

Sin embargo, el equilibrio examinado se puede desplazar en el sentido de la prevalecencia de la sedimentación, si el campo gravitacional se sustituye por el centrífugo con una aceleración mucho mayor que se crea por la acción de la centrifugadora o de la ultracentrifugadora. Este método utilizado por primera vez por Dumanski y desarrollado en los trabajos de Svedberg y de su escuela da la posibilidad, actualmente, de crear aceleraciones hasta 10^5—10^6 g, realizando, debido a ello, no sólo la sedimentación de las partículas coloidales, sino también incluso la separación por sedimentación de moléculas de diferente masa. El empleo de las ultracentrifugadoras ofrece la posibilidad de efectuar, a la par del análisis de dispersión de los sistemas coloidales y de las disoluciones de compuestos macromoleculares, también la separación preparatoria de los mismos en fracciones [8].

Uno de los métodos de análisis de dispersión de los sistemas altamente dispersos es el estudio del equilibrio de sedimentación-difusión en el campo centrífugo de la ultracentrifugadora; en este caso es posible alcanzar rápidamente el equilibrio por cuanto el valor de la magnitud $z_{1/2}$ es pequeño. Sin embargo, con mayor frecuencia, se lleva a cabo el estudio simultáneo de la sedimentación y de la difusión, analizando el cambio del carácter de distribución de las partículas por la altura en función del tiempo; durante la sedimentación en el campo de gravedad semejante estudio simultáneo (en un experimento) de la sedimentación y de la difusión se consigue realizar tan sólo con gran dificultad y en una región limitada de dimensiones de las partículas.

Cuando una partícula de radio r se precipita en un campo centrífugo, la velocidad de su movimiento dR/dt se determina por la aceleración centrífuga $\omega^2 R$, donde ω es la frecuencia angular de rotación del rotor de la centrifugadora, y R, la distancia que separa la partícula del eje de rotación:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0)\,\omega^2 R}{B}, \qquad \text{(V—43)}$$

aquí B es el coeficiente de rozamiento. Por consiguiente,

$$\frac{\ln (R/R_0)}{\Delta t \omega^2} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 (\rho - \rho_0)}{B} = \frac{m}{B}\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right) \equiv S, \qquad \text{(V—44)}$$

donde R_0 y R son las distancias que separan la partícula del eje de rotación al comienzo de la sedimentación y al cabo del tiempo Δt, respectivamente, y m es la masa de la partícula. La magnitud S se denomina constante de sedimentación. Si $\Delta R = R - R_0 \ll R_0$, entonces, la expresión (V—44), en forma aproximada, puede anotarse como

$$S \approx \frac{\Delta R}{R_0 \Delta t \omega^2}. \qquad \text{(V—44a)}$$

Para las partículas esféricas el coeficiente de rozamiento B es igual a $6\pi\eta r$ y, de conformidad con ello, la constante de sedimentación está relacionada con el radio de las partículas r por la expresión

$$S = \frac{2r^2 (\rho - \rho_0)}{9\eta} = \frac{\Delta R}{R_0 \Delta t \omega^2}. \qquad \text{(V—44b)}$$

Las determinaciones independientes de las dimensiones de las partículas esféricas por los métodos de difusión ($r \backsim D^{-1}$) y por los métodos de sedimentación ($r \backsim S^{1/2}$) proporcionan, de ordinario, resultados que concuerdan bien.

Para las partículas no esféricas el coeficiente de rozamiento B no es igual a $6\pi\eta r$ y depende de su forma y dimensiones. Por esta causa, la utilización de uno solo de estos métodos: del de sedimentación o del de difusión, nos da únicamente el radio convencional de las partículas igual al radio de la partícula esférica con el mismo valor del coeficiente de difusión o de la constante de sedimentación; semejantes radios «equivalentes» pueden diferenciarse en dependencia del método de su determinación. Con el fin de hallar las verdaderas dimensiones o, más frecuentemente, la masa m de las partículas no esféricas, así como para obtener datos acerca de su forma, se necesita la combinación de dos métodos, diferentes de principio, y estos métodos habitualmente, son los de difusión y de sedimentación, es decir, es necesaria la determinación independiente de las constantes de

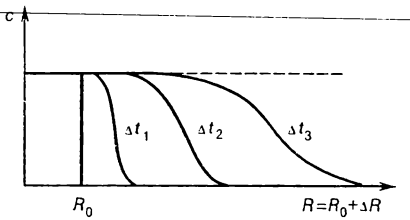


Fig. V—8. Influencia de la difusión en la variación de la forma del frente durante la centrifugación de un sistema monodisperso

sedimentación y de los coeficientes de rozamiento de las partículas. El producto de estas magnitudes no depende de la forma de las partículas y es proporcional a su masa:

$$SB = m\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right); \qquad \text{(V—45)}$$

el valor del coeficiente de rozamiento B para la masa conocida de las partículas caracteriza su forma. En los últimos decenios los estudios de este tipo obtuvieron un intenso desarrollo en relación con el análisis de la estructura de las macromoléculas en las disoluciones.

Durante la realización del análisis de sedimentación con el empleo de centrifugadoras, en el caso de sistemas de dispersión relativamente gruesa, se recurre, a veces, a los métodos de ponderación (balanza centrífuga). Para los sistemas altamente dispersos y las disoluciones de sustancias macromoleculares se utilizan ultracentrifugadoras con los valores $\omega^2 R$ del rotor que llegan a 10^6 g y con el sistema óptico de registro de la sedimentación de las partículas que permite juzgar sobre la distribución de la concentración $c = c\ (R,\ \Delta t)$. En este caso se utiliza, con frecuencia, la metodología de superposición de capas, cuando el sistema disperso o la disolución de polímero se superponen al medio de dispersión puro al cual, después, transcurre el movimiento de las partículas. Si las velocidades de sedimentación y de difusión en estas condiciones son conmensurables, resulta que incluso para un sistema monodisperso se observa el ensanchamiento del frente de sedimentación (fig. V—8).

Se puede considerar que los procesos de sedimentación y de difusión de las partículas de la fase dispersa son independientes y que sus velocidades se suman. Esto significa que las curvas de la fig. V—8 son idénticas por su forma a las curvas de la fig. V—2, pero el origen de coordenadas $x = 0$, al cual corresponde el valor de la concentración de la disolución igual a la mitad de la concentración inicial de la disolución $c = c_0/2$, se traslada con la velocidad que, en correspondencia con la expresión (V—44a), se determina por la magnitud de la constante

de sedimentación. De este modo, para un sistema monodisperso la constante de sedimentación puede determinarse por medio de la velocidad de desplazamiento del punto correspondiente a la mitad de la concentración, $R_{c_0/2}$ (Δt), en tanto que la comparación de la forma de las curvas de dependencia c (x), donde $x = R - R_{c_0/2}$, con la expresión (V—10) permite determinar el coeficiente de difusión y calcular, a partir de su valor, el coeficiente de rozamiento B. Con ello, en un solo experimento, se logra obtener tanto el valor de la masa de las partículas que se precipitan (a partir del producto SB mediante la relación V—45), como los datos acerca de su forma.

En los sistemas polidispersos el ensanchamiento del frente de sedimentación está relacionado tanto con la difusión, como con las diferencias en las velocidades de sedimentación de las partículas de distinto tamaño. Si se puede despreciar la difusión, entonces la dependencia c (R), en cualquier momento de tiempo, refleja directamente la forma de la curva integral de distribución de las partículas por las dimensiones.

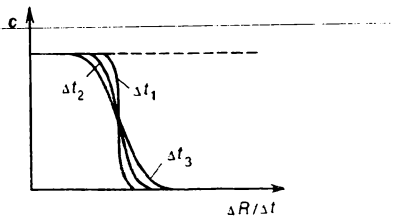


Fig. V—9. Influencia de la difusión en la forma de las curvas de sedimentación en coordenadas c — $\Delta R/\Delta t$

Para obtener a partir de la curva de sedimentación c $(R, \Delta t = \text{const})$ la curva q $(r)/P_{\text{máx}}$ es suficiente, en el eje de ordenadas, expresar la concentración en unidades relativas c/c_0, y, en el eje de abscisas, pasar de los desplazamientos de las partículas ΔR por el tiempo Δt a su radio, haciendo uso de la relación (V—44a). En este caso de velocidades de difusión infinitésimales las curvas $c = c$ $(\Delta R/\Delta t)$ coinciden para todos los tiempos de sedimentación Δt.

Esta circunstancia, también en los sistemas polidispersos permite separar los efectos relacionados con la sedimentación y la difusión. Con este objeto, la curva de sedimentación se representa en coordenadas c — $(\Delta R/\Delta t)$ (fig. V—9). La diferencia entre las curvas obtenidas por este procedimiento para Δt distintos se debe, enteramente, a la aportación de los procesos de difusión al ensanchamiento del frente de sedimentación; ésta es la razón de que, basándose en el análisis de variación de la forma de las curvas c $(\Delta R/\Delta t)$ en función del aumento del tiempo de sedimentación, es posible determinar el valor medio del coeficiente de difusión (o, con un análisis más detallado, los valores de los coeficientes de difusión para distintas fracciones). Por cuanto el desplazamiento de difusión es proporcional a $(\Delta t)^{1/2}$, las curvas c $(\Delta R/\Delta t)$ pueden volverse a calcular para el tiempo de sedimentación nulo $\Delta t = 0$; como resultado, se obtiene la verdadera curva de sedimentación (no complicada por la difusión) la cual, recurriendo al método examinado antes, puede, a su vez, reconstruirse en la curva integral de distribución de las partículas por las constantes de sedimentación o (si se utilizan los valores del coeficiente de rozamiento hallados a partir del análisis de la aportación de los efectos de difusión) por las dimensiones de las partículas. Cabe señalar que en la mayoría de las centrifugadoras rápidas se utiliza la metodología óptica especial que permite registrar el gradiente del exponente de refracción del sistema disperso proporcional al gradiente de concentración de las partículas de la fase dispersa. En este caso, las curvas experimentales obtenidas (similares por su forma a las curvas diferenciales de distribución de las partículas por las dimensiones), primeramente, por integración numérica, se transforman en curvas de dependencia c (ΔR) y, luego, se elaboran como se ha expuesto anteriormente [8—10].

Bibliografía

1. Allan T., Particle Size Measurment. Chapman and Hull. London—New York, 1981.
2. Kaye B.H. Drect Characterisation of Fine Particles. Wiley New York, 1981.
3. Mc Connell J. Rotational Brounian Motion and Dielectric Theory. Acad. Press. London, 1980.
4. Практикум по коллоидной химии. Под ред. Н. С. Лаврова М.: Высшая школа, 1983. Prácticas de química coloidal. Red. N.S. Lavrov (en ruso)

5. Ходаков Г. С., Юдкина Ю. П. Седиментационный анализ высокодисперсных систем. М.: Химия, 1981.
Jodakov G.S., Yudkina Yu.P. Análisis por precipitación de los sistemas muy dispersos (en ruso)
6. Fujita H., Mathematical Theory of Sedimentation Analysis. Acad. Press. New York, 1962.
7. Воюцкий С. С. и др. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии. М.: Химия, 1974. Voyutzki S.S. y col. Prácticas de química coloidal y microscopia electrónica (en ruso)
8. Ultracentrifugal Analysis in Theory and Experiment. Ed. by J.W. Williams Acad. Press, New York, 1963.
9. Lloid P.H. Optical Method in Ultracentrifugation, Electrophoresis and Diffusion. Clarendon Press Oxford 1974.
10. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964. Tzvetkov V.N., Eskin V.E., Frenkel S.Ya. Estructura de macromoléculas en disolución (en ruso).

Capítulo VI

PROPIEDADES OPTICAS DE LOS SISTEMAS DISPERSOS

A las particularidades distintivas de los sistemas dispersos en los cuales las dimensiones de las partículas de la fase dispersa son mucho menores que la longitud de onda de la luz visible o conmensurables con ésta por el orden de magnitud pertenecen sus propiedades ópticas características. El estudio de las particularidades del paso de la luz a través de diferentes sistemas da la posibilidad de determinar en éstos la presencia y la concentración de las partículas de la fase dispersa, así como analizar la estructura de las últimas. La teoría de las propiedades ópticas de los sistemas dispersos representa un campo complicado y fundamentalmente elaborado de la física moderna [1]. Sin embargo, dicha teoría no permite describir totalmente todos los detalles de las propiedades ópticas de los sistemas, en especial, de los de dispersión gruesa y muy concentrados. Dentro de los marcos de dicho curso se examinarán las bases físicas de la más característica entre las propiedades ópticas: la dispersión de la luz por las partículas cuyas dimensiones son mucho menores que la longitud de onda (*dispersión de Rayleigh*) y se describirán cualitativamente los casos más complicados de dispersión y de absorción de la luz por las partículas de grandes dimensiones, como asimismo el papel de las fluctuaciones durante la interacción de la luz con los sistemas dispersos.

§ 1. Dispersión de la luz por partículas pequeñas (conforme a Rayleigh)

Durante la propagación de la luz en un medio cualquiera bajo la acción del vector de la intensidad eléctrica E de la onda de luz tiene lugar la polarización del medio. Las moléculas del mismo adquieren un momento dipolar alterno que oscila con la frecuencia de la onda de luz $\nu = \omega/2\pi = c/\lambda$, donde ω es la frecuencia angular; λ, la longitud de onda, y c, la velocidad de la luz en el medio dado.

De conformidad con las leyes de la electrodinámica, los dipolos moleculares oscilantes son fuentes de ondas secundarias con la misma frecuencia ω. En un medio homogéneo con la polarizabilidad α_0 la interferencia de las ondas secundarias, por el principio de Huygens — Fresnel, conduce a la propagación de la luz tan sólo en la dirección de la onda luminosa primaria (incidente). En un medio no homogéneo que contiene partículas u otras heterogeneidades (macromoléculas, formaciones fluctuantes) con la polarizabilidad α distinta a la del medio α_0 no ocurre la completa extinción de las ondas luminosas que se propagan en las direcciones diferentes respecto a la de propagación de la onda primaria, es decir, se revela la difracción de la luz en las heterogeneidades del medio. Precisamente en ello radica la esencia de la dispersión de la luz por las partículas pequeñas (opalescencia) que da lugar, en particular, a la aparición

del *efecto Tyndall* (más correctamente, efecto Faraday —Tyndall): el rayo de luz en el sistema disperso llega a ser visible.

El caso más simple es la dispersión de la luz cuando se observan las siguientes condiciones:

1. Las partículas dispersantes son pequeñas y su forma es próxima a la isométrica, de modo que el tamaño máximo de la partícula es mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente ($r < \lambda/10$). En este caso, la oscilación de las cargas en la partícula transcurre en una fase, de modo que el momento dipolar inducido μ_1 es proporcional ($\backsim$) al volumen de la partícula V: $\mu_1 \backsim \alpha_1 V$.
2. Las partículas no absorben luz (no son coloreadas).
3. Las partículas no son electroconductoras.
4. Las partículas son ópticamente isótropas, por eso el vector de polarización es paralelo al de intensidad eléctrica de la onda primaria.
5. La concentración de las partículas es pequeña: la distancia entre las partículas es grande en comparación con la longitud de onda de la luz incidente.
6. El volumen del sistema disperso a través del cual pasa la luz difusa es pequeño, y se puede no tomar en consideración la dispersión secundaria de la luz dispersada.

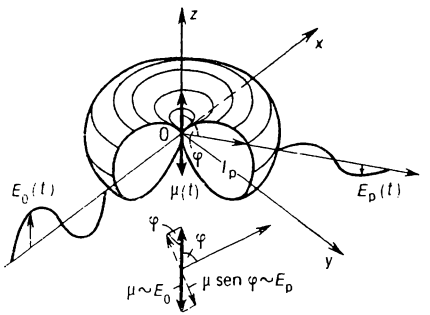


Fig. VI—1. Onda incidente E_0, dipolo oscilante μ (t), onda dispersa E_d (t) y la distribución de la intensidad de la luz dispersa I_d

Cuando se observan estas condiciones, en la partícula de la fase dispersa (fig. VI—1), bajo la acción del vector variable de intensidad eléctrica de la onda luminosa polarizada[1] incidente

$$E_0\ (t) = E_{0a} \cos \omega t \qquad \text{(VI—1)}$$

con el valor de amplitud E_{0a}, aparece el momento dipolar, excesivo en comparación con el medio de dispersión, que es igual a

$$\mu\ (t) = 4\pi\varepsilon_0 E_0\ (t)\ (\alpha - \alpha_0)\ V = 4\pi\varepsilon_0\ (\alpha - \alpha_0)\ VE_{0a} \cos\ \omega t, \qquad \text{(VI—2)}$$

donde ε_0 es la constante eléctrica.

Este dipolo oscilante no **compensado** es, precisamente, la fuente de la luz dispersada.

De la electrodinámica se conoce que el dipolo oscilante irradia ondas electromagnéticas; esta irradiación posee simetría cilíndrica respecto al eje del dipolo. Por este motivo la intensidad de la onda secundaria viene determinada por el ángulo φ entre la dirección de su propagación y el eje del dipolo: el dipolo radiador se proyecta sobre el plano perpendicular a la dirección de propagación de la onda secundaria (véase la fig. VI—1), de modo que su intensidad E_d es proporcional al seno del ángulo φ: $E_d \backsim$ sen φ. Al mismo tiempo la intensidad de la onda secundaria disminuye inversamente proporcional a la distancia R desde su fuente (dipolo). Y, finalmente, el factor principal que determina las leyes generales de la dispersión de la luz: la intensidad de la onda luminosa secundaria E_p es proporcional a **la aceleración** de las cargas oscilantes, es decir,

---

[1]) Cabe recordar que se denomina plano de polarización el plano en que tienen lugar las oscilaciones del vector de intensidad eléctrica de la onda luminosa; en el plano perpendicular transcurren las oscilaciones del vector magnético.

a **la segunda derivada** del momento dipolar respecto al tiempo:

$$\frac{d^2\mu}{dt^2} \backsim \frac{d^2 \cos \omega t}{dt^2} \backsim \omega^2 \backsim \frac{1}{\lambda^2}.$$

En las unidades SI:

$$E_d(R, \varphi) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{\operatorname{sen} \varphi}{Rc^2} \frac{d^2\mu_1}{dt^2}. \qquad \text{(VI—3)}$$

De este modo, para la **amplitud** de intensidad de la onda de difusión E_{da} en el caso examinado del momento dipolar oscilante no compensado de la partícula se puede escribir

$$E_{da}(R, \varphi) = \frac{\operatorname{sen} \varphi (\alpha - \alpha_0) \omega^2 V}{Rc^2} E_{0a}. \qquad \text{(VI—4)}$$

La intensidad de la onda luminosa I, es decir, la energía transferida por la luz en una unidad de tiempo a través de una unidad de superficie perpendicular a la dirección de su propagación es proporcional, como se sabe, al cuadrado del valor de amplitud de la intensidad eléctrica de la onda: $I \backsim E_a^2$. Por lo tanto, la relación entre las intensidades de la onda luminosa incidente I_0 y la de dispersión I_d puede obtenerse elevando al cuadrado la expresión (VI—4). Esto nos da:

$$I_d(R, \varphi) = \frac{\operatorname{sen}^2 \varphi (\alpha - \alpha_0)^2 \omega^4 V^2}{R^2 c^4} I_0 = 16\pi^4 \frac{\operatorname{sen}^2 \varphi (\alpha - \alpha_0)^2 V^2}{R^2 \lambda^4} I_0. \qquad \text{(VI—5)}$$

De este modo, para la dispersión de Rayleigh la intensidad de la luz dispersada por la partícula es proporcional al cuadrado del volumen de la partícula e inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda de la luz incidente: $I_d \backsim V^2/\lambda^4$. En este caso, a diferencia de los fenómenos de fluorescencia y luminiscencia, durante la dispersión de la luz (opalescencia) no tiene lugar la variación de la longitud de onda; semejante dispersión se denomina «elástica». Esta es la razón de que durante la iluminación del sistema con la luz monocromática el color de la opalescencia coincide con el de la luz incidente. Cuando el sistema se ilumina con luz blanca, la dispersión prevaleciente de las ondas cortas provoca el color azul de la opalescencia. Así, por ejemplo, el color del cielo está relacionado con la dispersión de la luz en las heterogeneidades de la atmósfera.

Si el número de partículas en una unidad de volumen del medio de dispersión es pequeño, la luz dispersada por diversas partículas no experimenta la interferencia. En este caso las intensidades de las ondas luminosas dispersadas por todas las partículas se suman. Como resultado, la intensidad de la luz dispersada en la dirección dada es proporcional al número de partículas, y si se analiza la dispersión de la luz por una unidad de volumen del sistema disperso (I_V), lo es a la concentración n:

$$I_V = 16\pi^4 \frac{\operatorname{sen}^2 \varphi (\alpha - \alpha_0)^2 n V^2}{R^2 \lambda^4} I_0. \qquad \text{(VI—6)}$$

Esta relación establecida por primera vez por Rayleigh lleva el nombre de ley de Rayleigh. Haciendo uso de la relación de Lorenz — Lorentz:

$$\frac{4}{3} \pi\alpha = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2},$$

que enlaza la polarizabilidad con el índice de refracción n, la ley de Rayleigh se anota en la siguiente forma:

$$I_V = 9\pi^2 \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2}\right)^2 \frac{nV^2}{R^2\lambda^4} \operatorname{sen}^2 \varphi I_0. \qquad \text{(VI—6a)}$$

En este caso, con frecuencia, se utiliza la designación

$$\tau = 24\pi^3 \left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2}\right)^2 \frac{nV^2}{\lambda^4}; \qquad \text{(VI—7)}$$

la magnitud τ que tiene la dimensión de longitud inversa se denomina *turbidez* del sistema.

De este modo, la distribución en el espacio de la intensidad de la luz polarizada dispersada por el sistema disperso puede definirse por la superficie de rotación de la función $\operatorname{sen}^2 \varphi$ alrededor del eje $\varphi = 0$ («rosquillo sin hueco»; véase la fig. VI—1). Las secciones de esta superficie por los planos dan las llamadas *indicatrices de dispersión de la luz*. Se examinan habitualmente dos secciones características: por el plano xOz coincidente con el plano de polarización de la luz incidente, y por el plano, perpendicular a éste, xOy (en el cual se realizan las oscilaciones del vector magnético de la onda luminosa primaria). En este caso la intensidad de la luz dispersa se considera como función del ángulo ϑ que se encuentra en los planos examinados entre las direcciones de propagación de las ondas primaria y dispersada. En el primer caso (fig. VI—2, *a*), para la indicatriz I en el plano de polarización el ángulo ϑ está ligado al ángulo φ mediante la relación $\vartheta = 90° - \varphi$; de conformidad con ello y teniendo en cuenta (VI—7):

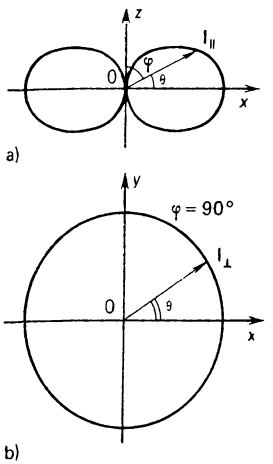


Fig. VI—2. Indicatrices de dispersión de la luz en los planos de los ejes paralelo (*a*) y perpendicular (*b*) del dipolo oscilante

$$I_\parallel = \frac{3}{8\pi} \frac{\tau}{R^2} I_0 \cos^2 \vartheta. \qquad \text{(VI—8)}$$

En el plano perpendicular al de polarización el ángulo φ para todos los ángulos ϑ es igual a 90°, y la sección correspondiente $I_\perp$ de la superficie I_V tiene la forma de circunferencia (véase la fig. VI—2, *b*):

$$I_\perp = \frac{3}{8\pi} \frac{\tau}{R^2} I_0. \qquad \text{(VI—9)}$$

El flujo luminoso total $\mathcal{R}$ dispersado por una unidad de volumen del sistema en todas las direcciones, o la energía dispersada por una unidad de volumen del sistema disperso por unidad de tiempo se determina por integración de la relación (VI—6a) por la esfera:

$$\mathcal{R} = \int_0^\pi I_V(\varphi)\, 2\pi R \operatorname{sen} \varphi\, R d\varphi.$$

Esto nos da [1])

$$\mathcal{R} = 2$$

Hasta el momento hemo
cidente **totalmente polarizad**
la luz dispersada resulta cc
plano de polarización en éste
ción del rayo: el plano de po
y es siempre perpendicular a
luz no polarizada el cuadro e
te puede considerarse como
plano horizontal xOy (su int
en el plano vertical (tambié
nentes de la luz incidente se
sultado de la dispersión, por
cuadro es análogo). La con
da en el plano xOy, por tod
dispersa igual a la mitad de
Esta parte de la luz dispers
nes ulteriores representar su

$$I$$

La componente $I_0/2$ polariz
dad con la expresión (VI—8
una intensidad proporcional
xOy. De este modo, para la
tal de la luz dispersada en
expresiones (VI—8) y (VI—

$$I_\Sigma$$

A partir de las expresi
persión de la luz, para tod
$I_v > I_h$, o sea, la luz disp
considerarse también como
las intensidades I_n e I_p, res
persa se integra por la con
horizontal I_h proporcional
con polarización vertical; p

$$I_n =$$

La fracción restante de la
representa la intensidad d
I_p:

---

[1]) La independencia de la
de conservación de la energía d
Precisamente por esta causa, la
cuadrado de distancia desde la
mera potencia de la distancia

La turbidez incrementa también con el crecimiento de la diferencia de los índices de refracción de la sustancia de la fase dispersa y del medio de dispersión. Para la pequeña diferencia de las magnitudes n y n_0 ($\Delta n = n - n_0 \ll n$) se puede escribir con aproximación

$$\left(\frac{n^2 - n_0^2}{n^2 + 2n_0^2}\right)^2 \approx \frac{4}{9}\left(\frac{\Delta n}{n_0}\right)^2. \qquad \text{(VI—15)}$$

Para la constante concentración en peso de la sustancia de la fase dispersa en el sistema disperso Vn = const, la turbidez del sistema es proporcional al volumen de partículas de la fase dispersa y se acrecienta con el agrandamiento de las partículas, lo que tiene lugar durante su coagulación o la destilación isotérmica (véase el capítulo IX). Sin embargo, cuando las dimensiones de las partículas aumentan hasta magnitudes conmensurables con la longitud de onda de la luz incidente, la ecuación de Rayleigh deja de cumplirse.

§ 2. Propiedades ópticas de los sistemas dispersos al aumentar las dimensiones de las partículas y durante la absorción de la luz por las partículas

Las leyes generales de la dispersión de Rayleigh se observan para las partículas de radio r menor que 0,1...0,05λ; en este caso, todas las moléculas que constituyen la partícula se polarizan en una fase, de modo que la partícula en el flujo luminoso puede considerarse como dipolo oscilante total. Para las partículas con las dimensiones conmensurables con la longitud de onda de la luz

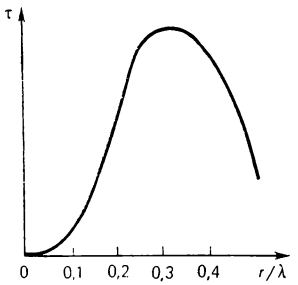


Fig. VI—4. Variación de la turbidez del sistema (τ) en función de la magnitud r/λ

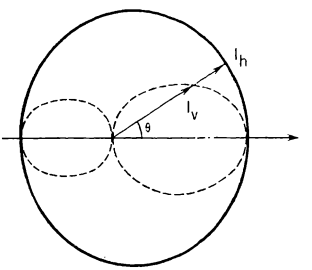


Fig. VI—5. Indicatrices de dispersión de la luz para los sistemas que contienen partículas conmensurables con la longitud de onda de luz incidente

incidente la polarización de las moléculas no coincide por la fase, y el momento dipolar μ que se crea no es proporcional al volumen de la partícula. Como resultado, la intensidad de la luz dispersa y la turbidez del sistema para la fracción en volumen (concentración) constante de la sustancia de la fase dispersa deja de incrementarse linealmente con el aumento del volumen de las partículas, y en la curva de dependencia τ (r), cuando las dimensiones de las partículas constituyen cerca de λ/3, aparece un máximo (fig. VI—4). En este caso, con respecto a la luz dispersada en las direcciones próximas a la del flujo luminoso pasante (cuando son próximas las direcciones de propagación de las ondas primaria y secundaria), las oscilaciones de los dipolos moleculares resultan más cercanas por la fase y se suman, mientras que para la luz dispersada en dirección contraria éstas pueden encontrarse en antifase, lo que conduce a la disminución brusca de

la intensidad de la luz dispersada hacia atrás (fig. VI—5). Además, para las partículas cuyas dimensiones se aproximan a la longitud de onda electromagnética a los dipolos se superponen cuadripolos, y en las partículas más grandes se engendran multipolos de orden más alto (fig. VI—6). El análisis realizado por Mie, Blumer, Hans y otros científicos demostró que para las partículas tan grandes la forma de las indicatrices de dispersión varía sustancialmente: en éstas aparecen extremos nítidamente manifiestos cuyo número es tanto mayor, cuanto mayores son las dimensiones de las partículas de la fase dispersa (fig. VI—7).

Este fenómeno vaticinado por la teoría de Mie se observó en los soles sumamente monodispersos de azufre. El color de estos soles, durante la iluminación con luz blanca varía múltiples veces en dependencia del ángulo de observación, formando *espectros de Tyndall* de diferentes órdenes. En dependencia de las dimensiones de las partículas (en los experimentos éstas variaban desde 0,20 hasta 0,65 μm), efectivamente, se observó un número distinto de órdenes de espectros; al aumentar las dimensiones de las partículas se complica también el

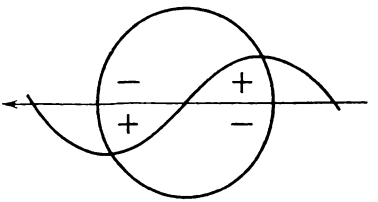


Fig. VI—6. Representación esquemática de la aparición de cuadripolo

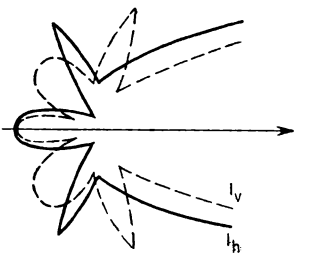


Fig. VI—7. Indicatrices de dispersión de la luz para los sistemas monodispersos con partículas «grandes»

cuadro de polarización. Para los sistemas polidispersos, incluso con una diferencia pequeña en las dimensiones de las partículas (tanto por ciento) estos máximos debidos a las partículas de distinto tamaño se solapan, y la indicatriz de dispersión adquiere una forma más lisa.

Para los sistemas polidispersos [1]) la dependencia de la dispersión de la luz respecto a la longitud de onda se define, aproximadamente, por la ecuación de la forma

$$\mathcal{R} \sim \lambda^{-x}, \qquad \text{(VI—16)}$$

donde el exponente x depende del radio de las partículas r. El examen teórico y el estudio experimental de la dispersión de la luz demuestran que la forma de la función x (r) depende también de la relación de los índices de refracción de la sustancia de la fase dispersa y del medio de dispersión [2, 3]. A título de ejemplo, en la fig. VI—8 se dan curvas que describen la dependencia x (r) para una diferencia fuerte (véase la fig. VI—8, a) y débil (véase la fig. VI—8, b) de los índices de refracción. Haciendo uso de estas dependencias como calibradoras es posible por medio de las curvas $\mathcal{R}$ (λ) determinadas experimentalmente evaluar las dimensiones de las partículas. Sobre este principio se basa una serie de los métodos modernos de estudio de los sistemas dispersos y de disoluciones de compuestos macromoleculares (método de «espectro de turbidez», valoriación espectroturbidimétrica).

[1]) La expresión del tipo (VI—16) también es aplicable a los sistemas monodispersos, sin embargo, se pueden encontrar dificultades relacionadas con que al dispositivo de medida pueden caer los máximos de dispersión situados cerca de la dirección de la observación.

La teoría de Mie y de sus seguidores explica también el carácter de dispersión y de absorción de la luz por **las partículas conductoras y por las partículas que absorben específicamente** la luz a costa de la coloración propia de la sustancia de la fase dispersa. En este caso, la disminución del flujo luminoso al pasar la luz a través del sistema disperso viene condicionada por dos fenómenos: por **la «aparente» absorción**, que hemos examinado antes, a costa de dispersión de la luz, y por la verdadera absorción de la luz por las partículas acompañada de transformación de la energía de la onda luminosa en energía térmica. En estas circunstancias, para las partículas conductoras en las curvas que caracterizan la absorción de la luz en función de la longitud de onda aparecen máximos cuya posición se determina también por las dimensiones de las partículas.

De conformidad con la teoría las investigaciones experimentales de la absorción de la luz por los soles de oro con distintas dimensiones de las partículas

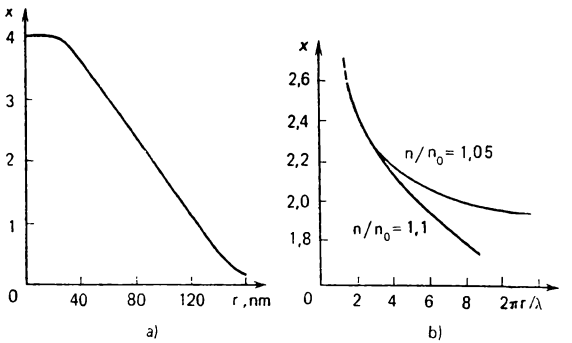


Fig. VI—8. Variación del exponente de la potencia x en función del radio de las partículas r para la diferencia fuerte (*a*) y débil (*b*) de los índices de refracción

demuestran que con el aumento del grado de dispersión de los soles el máximo de absorción se desplaza hacia el lado de las longitudes de onda menores.

Así, por ejemplo, para los soles de oro de dispersión ralativamente gruesa es característica una absorción verdadera bastante débil en la región anaranjada del espectro; en esta misma región ocurre también la dispersión de la luz. Esto da lugar a la coloración azul o violeta de tales soles en la luz pasante y al color pardo-rojizo de la opalescencia (a costa de cierta variación del color cuando la absorción de los rayos dispersos es parcial). A medida que aumenta el grado de dispersión del sol la región de la verdadera absorción se desplaza hacia la parte amarilla de absorción de los iones $AuCl_4^-$. Esta es la razón de que con el aumento del grado de dispersión estos soles cambian su coloración en la luz pasante, tornandose rojos (para las dimensiones de las partículas de cerca de 40 nm) y, a continuación, verdes y amarillos, para el grado de dispersión muy alto; para dichos soles es característico el color azul celeste de la opalescencia.

La posibilidad de obtener soles coloreados con los más diversos colores (que se intensifican a costa de la dispersión múltiple) se utiliza desde los tiempos muy remotos para fabricar colorantes y vidrios coloreados (por ejemplo, los vidrios de rubí no son sino disoluciones coloidales de oro en vidrio con la concentración del oro de cerca de 10^{-4}%). De modo análogo pueden teñirse gemas y piedras preciosas naturales y artificiales.

Una serie de propiedades ópticas específicas se observa en los sistemas con las partículas de la fase dispersa que poseen **la anisotropía de la polarizabilidad.** En este caso, el eje del dipolo inducido en la partícula por la onda primaria no

coincide con la dirección del vector de intensidad eléctrica de la onda luminosa incidente. Este hecho conduce a que durante la iluminación del sistema con luz polarizada los momentos dipolares creados en las partículas dispuestas caóticamente están dirigidos formando diferentes ángulos con la dirección inicial de la polarización, y en la onda luminosa secundaria aparecen componentes de la luz con polarización perpendicular, es decir, tiene lugar *una despolarización parcial* de la luz (fig. VI—9). Son posibles también otras causas de la despolarización parcial de la luz durante la dispersión, analizadas detalladamente por Krishnan.

Una propiedad importante de los sistemas con partículas **anisótropas** y **anisométricas** es la posibilidad de coorientación de las partículas por acción de fuerzas exteriores. En este caso no sólo varían bruscamente las condiciones de la

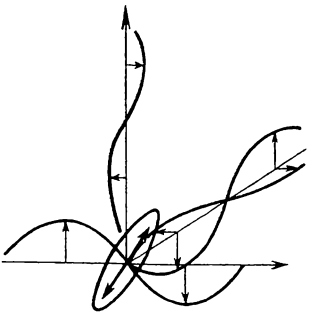


Fig. VI—9. Representación esquemática de la despolarización parcial de la luz

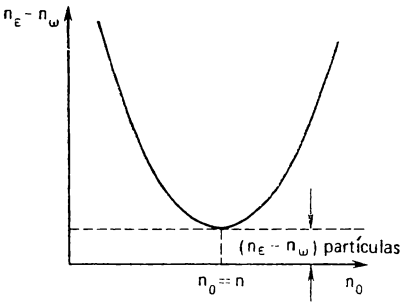


Fig. VI—10. La birrefringencia del sistema disperso en función del índice de refracción del medio

dispersión de la luz, sino también aparece la *birrefringencia*: para los rayos con la polarización mutuamente perpendicular los valores de los índices de refracción resultan ser diferentes. La orientación de las partículas y la aparición de la birrefringencia pueden condicionarse por el impacto sobre el sistema disperso del campo eléctrico (efecto Kerr), del campo magnético (efecto Cotton — Mouton), y para las partículas anisométricas, como resultado de la fluencia del medio (efecto Maxwell).

La birrefringencia puede aparecer tanto debido a la anisotropía óptica de las propias partículas de la fase dispersa, como en ausencia de esta anisotropía inicial, tan sólo a costa de la anisometría —lo suficientemente manifiesta— de las partículas coorientadas, a condición de la diferencia entre los índices de refracción de las partículas de la fase dispersa (n) y del medio de dispersión (n_0). Estas dos componentes de la birrefringencia pueden ponerse al descubierto al variar el índice de refracción del medio de dispersión. La birrefringencia propia de las partículas no depende del índice de refracción del medio; se conserva también en el medio con el mismo índice de refracción que el de la partícula. Como señaló Wiener, para las partículas ópticamente isótropas, pero anisométricas coorientadas en el flujo el valor de la birrefringencia caracterizado por la diferencia entre los índices de refracción $n_\varepsilon - n_\omega$ de los rayos no ordinario n_ε y ordinario n_ω es proporcional, aproximadamente, al valor $(n^2 - n_0^2)^2$. En este caso, el coeficiente de proporcionalidad es positivo para las partículas en forma de bastón y negativo para las laminares. Para las partículas que poseen tanto la anisotropía óptica propia, como la anisometría estos efectos se suman (algebraicamente).

Con el fin de distinguir las dos componentes de la birrefringencia y, con ello, obtener ciertos datos acerca de la forma de las partículas se mide la depen-

dencia de la birrefringencia $n_\varepsilon - n_\omega$ respecto al índice de refracción del medio. Al hacerlo, con cierto valor del índice de refracción del medio para las partículas en forma de bastón se descubre la birrefringencia mínima (fig. VI—10), y para las planas, máxima. El valor de la birrefringencia en el punto del extremo viene condicionado solamente por la anisotropía propia de las partículas.

La birrefringencia puede combinarse con el *dicroísmo*: la absorción selectiva de uno de los rayos refractados. En este caso, el sistema disperso con las partículas coorientadas puede servir de polarizador eficaz de la luz. Sobre esta propiedad se basa la acción de las películas polarizadoras, por ejemplo, de aquellas que incluyen herapatita (yodosulfato de quinina).

§ 3. Dispersión de la luz en las fluctuaciones de la concentración

De conformidad con la ecuación de Rayleigh la dispersión de la luz en los sistemas homogéneos —líquidos puros y disoluciones verdaderas (moleculares)— debe ser muy pequeña a raíz de las pequeñas dimensiones de las partículas dispersantes. Sin embargo, en la realidad, también en estos sistemas puede observarse una dispersión notable vinculada con la existencia de fluctuaciones de la densidad y de la concentración, que sirven de centros dispersantes. Una dispersión particularmente fuerte se observa en los sistemas que se encuentran en el estado próximo al crítico (véase el § 2 del capítulo VIII), cuando las dimensiones lineales de las fluctuaciones llegan a ser muy grandes y se acercan a la longitud de onda luminosa. El estudio de las leyes generales de dispersión de la luz en las fluctuaciones de la densidad y de la concentración permite obtener datos acerca de las interacciones moleculares en el sistema estudiado [4]; al mismo tiempo, la dispersión en las fluctuaciones de la concentración se debe tener en cuenta al utilizar los métodos basados en la dispersión de la luz para la investigación de los sistemas altamente dispersos y las disoluciones de compuestos macromoleculares.

Siguiendo a Mandelshtam y Debye, examinemos la dispersión de la luz en las fluctuaciones de la concentración. De acuerdo con la teoría general de las fluctuaciones de Einstein — Smoluchowski (véase el § 2 del capítulo V), el cuadrado medio de las fluctuaciones de la concentración $\overline{\Delta c^2}$ en el volumen V viene determinado por la derivada de la presión osmótica Π respecto a la concentración:

$$\overline{\Delta c^2} = \frac{c\mathrm{kT}}{V\mathrm{d}\Pi/\mathrm{d}c}. \qquad \text{(VI—17)}$$

Considerando que la fluctuación del índice de refracción Δn es proporcional a la fluctuación de la concentración Δc:

$$\Delta n = \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}c}\Delta c, \quad \frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}c} = \mathrm{const},$$

obtenemos

$$\frac{\overline{\Delta n^2}}{n_0^2} = \frac{c\mathrm{kT}}{V\mathrm{d}\Pi/\mathrm{d}c}\left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}c}\right)^2 \frac{1}{n_0^2}. \qquad \text{(VI—18)}$$

La unidad de volumen del sistema disperso puede dividirse mentalmente en n partes iguales cuyo volumen $V = 1/n$ satisface la condición $V^{1/3} \ll \lambda$. Supongamos que en cada uno de estos microvolúmenes tiene lugar la dispersión de la luz, es decir, identifiquemos, convencionalmente, cada microvolumen con una partícula de la fase dispersa. En este caso, de conformidad con las ecuacio-

nes (VI—7), (VI—15) y (VI—18) se puede escribir:

$$\tau = \frac{32}{3}\pi^3 \frac{ckT}{\lambda^4 n_0^2 d\Pi/dc}\left(\frac{dn}{dc}\right)^2. \qquad \text{(VI—19)}$$

Como quiera que λn_0 no es sino la longitud de onda de la luz utilizada en el vacío λ_v, esta expresión puede representarse también en la siguiente forma:

$$\tau = \frac{32}{3}\pi^3 \frac{n_0^2}{\lambda_v^4} \frac{ckT}{d\Pi/dc}\left(\frac{dn}{dc}\right)^2. \qquad \text{(VI—19a)}$$

De este modo, en la expresión para la turbidez no entra la magnitud (convencional) del volumen de la fluctuación. Esta última puede considerarse como cierto valor medio; también se puede decir que las fluctuaciones en distintos volúmenes hacen igual aportación a la turbidez del sistema.

Apliquemos el desarrollo virial para la presión osmótica (el sistema no se supone ideal!):

$$\frac{d\Pi}{dc} = \frac{RT}{M} + 2B_2c + \ldots; \qquad \text{(VI—20)}$$

aquí M es la masa molecular de la sustancia disuelta; B_2, el segundo coeficiente virial, y la concentración [1]) c viene expresada en kg/m³. Teniendo en cuenta (VI—20), la relación (VI—19a) puede escribirse, en este caso, en la siguiente forma:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{d\Pi}{dc}\frac{1}{RT} = \frac{1}{M} + \frac{2B_2c}{RT} + \ldots, \qquad \text{(VI—21)}$$

donde la magnitud H expresada en m² kg⁻² es igual a

$$H = \frac{32}{3}\pi^3 \frac{n_0^2}{\lambda_v^4 N_A}\left(\frac{dn}{dc}\right)^2. \qquad \text{(VI—22)}$$

Al estudiar experimentalmente la turbidez del sistema en función de la concentración y representar los datos obtenidos en forma de gráfico de dependencia de la magnitud Hc/τ respecto a la concentración c es posible determinar la masa molecular de la sustancia disuelta (o de las partículas coloidales) y el segundo coeficiente virial B_2. Como es sabido, este último caracteriza la interacción entre los moléculas disueltas (partículas); para las partículas cargadas, por ejemplo, las micelas de las sustancias tensoactivas ionógenas, la magnitud B_2 caracteriza la carga eficaz de la partícula.

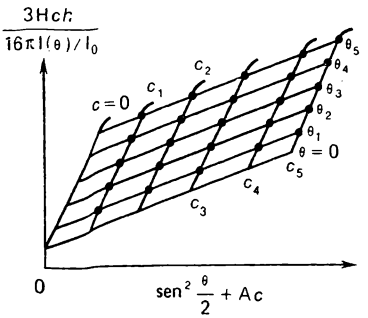


Fig. VI—11. Diagrama de Zimm

La descripción más general de la dispersión de la luz basada en la teoría de Mie demuestra que para las partículas de grandes dimensiones, a las cuales es inaplicable la ecuación de Rayleigh, la determinación de la masa molecular y del segundo coeficiente virial, así como la obtención de los datos acerca de la estructura de las moléculas (la conformación) es posible a condición de que simultáneamente con la dependencia respecto a la concentración se observe la dependencia entre el ángulo y la intensidad de dispersión de la luz $I(\vartheta)$ para diferentes concentraciones. En este caso, los datos experimentales se describen aproximadamente (para las concentraciones no muy grandes) por la relación que tiene la siguiente forma:

$$\frac{3}{16\pi}\frac{Hch}{I(\vartheta)/I_0} = \frac{1}{M} + \frac{2B_2c}{RT} + k_\vartheta \operatorname{sen}^2\left(\frac{\vartheta}{2}\right),$$

[1]) Hasta este momento la dimensión de la concentración no repercutía en el valor numérico de las expresiones insertadas.

donde h es la constante del instrumento, y la magnitud k_ϑ, como lo demuestra el análisis teórico, depende de las dimensiones de la macromolécula en la disolución (de la distancia media cuadrática entre los extremos de las cadenas de la macromolécula). Para la determinación más exacta de las magnitudes M, B_2 y k_ϑ se recurre al método de «doble extrapolación» (diagrama de Zimm). Con este fin, los resultados experimentales se representan en coordenadas $3HchI_0/16\pi I$ (θ) y sen² (ϑ/2) + Ac, donde A es una constante arbitraria elegida de modo que su producto por la concentración utilizada máxima de la disolución sea próximo a la unidad (fig. VI—11). Los puntos experimentales forman dos familias de rectas c = const y ϑ = const, con la particularidad de que la tangente del ángulo de inclinación de las rectas ϑ = const da la magnitud B_2, y la tangente del ángulo de inclinación de las rectas c = const, la magnitud k_ϑ. Por extrapolación se obtienen las rectas ϑ = 0 y c = 0 cuyo punto de intersección con el eje de ordenadas nos da la masa molecular M.

§ 4. Nefelometría. Ultramicroscopia

La investigación de la dispersión de la luz es uno de los métodos más universales, eficaces y ampliamente utilizados de estudio de la estructura y de las propiedades de los sistemas dispersos y de las disoluciones de sustancias macromoleculares [5]. Para los sistemas a los cuales es aplicable la ecuación de Rayleigh los métodos basados en la medición de la turbidez por la disminución de la intensidad de la luz que pasó (*absorciometría, turbidimetría*) y por la determinación de la intensidad de la luz dispersada bajo uno u otro ángulo (*nefelometría*) son, de principio, completamente equivalentes. Se debe tener presente que en este caso, raras veces, se realiza el cálculo directo por la ecuación de Rayleigh; con mayor frecuencia se recurre a la comparación de la turbidez o de la dispersión de la luz del sistema que se estudia con las propiedades del sistema cuya concentración y las dimensiones de las partículas son conocidas. Esta circunstancia da la posibilidad de determinar, a partir de la condición V^2n = = const, el volumen V de las partículas de la fase dispersa para la concentración conocida de la sustancia en el sistema disperso o, viceversa, la concentración de la sustancia para las dimensiones conocidas de las partículas. Estos métodos son sumamente sensibles; así, por ejemplo, una turbidez notable del sol de sulfuro de arsénico puede reconocerse a la concentración de 10^{-3}%, y del sol de oro, incluso hasta la de 10^{-5}%. Para conseguir la exactitud requerida de mediciones por el método de nefelometría conviene utilizar sistemas lo suficientemente diluidos en los cuales se puede prescindir de la dispersión secundaria de la luz. Además, los métodos nefelométricos se pueden emplear también para concentraciones muy bajas de la sustancia de la fase dispersa (en general, en un diapasón sumamente amplio de concentraciones), mientras que los métodos de absorciometría o de turbidimetría se aplican para concentraciones más altas de los sistemas. Durante las investigaciones nefelométricas de los sistemas muy diluidos es necesaria una eliminación meticulosa del polvo a partir del sistema disperso, así como la consideración de la dispersión de la luz en las fluctuaciones de la densidad y de la concentración.

A la par del estudio de la dispersión de la luz por un sistema disperso en su conjunto, se utilizan también métodos basados en el registro de la dispersión (difracción) de la luz en las partículas individuales. Este método —*la ultramicroscopia*— tuvo gran importancia en el desarrollo de la química coloidal. Para observar la difracción de la luz por las partículas individuales se aplican sistemas ópticos con el campo oscuro. A éstos pertenecen los ultramicroscopios en los cuales un intenso flujo luminoso enfocado se dirige lateralmente al sistema que se investiga, como asimismo los condensadores de fondo negro que se usan en los microscopios ordinarios para crear la iluminación lateral. El registro de los puntos luminosos bien visibles sobre el fondo oscuro que representan la luz dispersada (difractada) por partículas individuales permite determinar la concentración de las partículas de la fase dispersa y observar las fluctuaciones

de su concentración y el movimiento browniano. Semejantes experimentos llevados a cabo por Perrin, Svedberg y una serie de otros científicos sirvieron de confirmación de la certeza de la teoría del movimiento browniano (véase el capítulo V), así como de la concepción cinético-molecular en su totalidad. S.I.Vavílov elaboró otro método de estudio del movimiento browniano. En este método se fotografiaban las partículas de la fase dispersa que se encontraban en movimiento browniano. El desplazamiento de las partículas llevaba a que sus imágenes en las placas fotográficas tenían el aspecto de manchas esparcidas; en plena concordancia con la teoría del movimiento browniano el área media de estas manchas resultaba proporcional al tiempo de exposición. En el método en cuestión se logra fijar simultáneamente varias partículas lo que facilita la obtención de la gran cantidad de resultados experimentales necesarios para el promediado estadístico.

Actualmente, para la determinación de las concentración de la partículas de la fase dispersa en lugar del **ultramicroscopio ordinario** se utiliza con frecuencia el ultramicroscopio de flujo diseñado por Deriaguin y Vlásenko. En el ultramicroscopio de flujo se fija el número de partículas que en una unidad de tiempo pasan por el campo visual del microscopio durante el flujo del sistema disperso lo que permite determinar con rapidez la concentración media de las partículas en el sol. Los sistemas optoelectrónicos de registro de intensidades del flujo luminoso proveniente de partículas individuales dan la posibilidad de obtener, además, las curvas de distribución de las partículas por las dimensiones.

A la par de los métodos ópticos para la investigación de los sistemas dispersos se utilizan también **los métodos de rayos X** cuya diferencia respecto a los ópticos consiste en la pequeña longitud de onda de la radiación Roentgen en comparación con las dimensiones de las partículas de la fase dispersa. Los métodos basados en los rayos X se usan, principalmente, para el estudio de la estructura interna de las partículas de la fase dispersa (carácter cristalino, empaquetamiento de las moléculas). También es posible la determinación de las dimensiones de las partículas basada en el análisis de la forma de las líneas de difracción en el roentgenograma: durante la difracción de los rayos X en los cristales pequeños se forman máximos de difracción ensanchados por cuyo ancho se puede apreciar el tamaño de las partículas (más exactamente, de las zonas de la red cristalina ideal). Como se conoce, las partículas amorfas no dan máximos de difracción; la evaluación de las dimensiones de tales partículas se puede llevar a cabo por medio del análisis de la dispersión difusa de los rayos X cerca del haz primario (dispersión de ángulo pequeño). La teoría de este método de determinación de las dimensiones de las partículas amorfas presenta rasgos comunes con la teoría de la dispersión de la luz por las partículas grandes.

Bibliografía

1. Kerker M., The Scattering of Light and other Electromagnetic Radiation. Acad. Press, New York, 1969.
2. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов. Изд. Саратовск. ун-та, 1977.
   Klenin V.I., Schegolev S.Yu., Lavrushin V.I. Funciones características de la función de dispersión de la luz de los sistemas dispersos (en ruso)
3. Измерение и контроль дисперсности частиц методом светорассеяния под малыми углами. М.: Энергия, 1977.
   Medición y control del grado de dispersión de las partículas por el método de dispersión de la luz bajo ángulos pequeños (en ruso)
4. Berke B.J., Pecora R., Dynamic Light Scattering, Willey, New York, 1976.
5. Сичко А. И. Фотометрия дисперсных систем. Свердловск. Среднеуральск. книжн. изд-во, 1978. Sichko A.I. Fotometría de los sistemas dispersos (en ruso)

Capítulo VII

PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LOS SISTEMAS DISPERSOS

La existencia de partículas de la fase dispersa y de interfase muy desarrollada en los sistemas dispersos condiciona la peculiaridad de sus propiedades eléctricas y, en primer término, el surgimiento de fenómenos específicos, o sea, los llamados *fenómenos electrocinéticos* relacionados con las particularidades de distribución de la carga en las proximidades de la superficie de separación de las fases durante la adsorción de los electrólitos.

La especificidad de la adsorción de los electrólitos está vinculada con el carácter relativamente de mayor alcance de las interacciones electrostáticas (coulombianas) de los iones en comparación con las de Van der Waals de las moléculas. Este factor provoca un mayor «ensanchamiento» de las capas interfaciales formadas por los iones en comparación con las capas moleculares de adsorción, debido a lo cual la superficie de ruptura adquiere un espesor notable (a veces, macroscópico). Con este **carácter difuso** de las capas de adsorción ionizadas está relacionado precisamente el surgimiento de los fenómenos electrocinéticos.

Al mismo tiempo, el carácter difuso de la estructura de las capas de adsorción de los iones desempeña un papel importante en el aseguramiento de la estabilidad de los sistemas dispersos (véanse los capítulos IX y X). Esta es la razón por la cual las investigaciones de los fenómenos electrocinéticos, a la par de desbrozar, por una parte, el camino hacia el análisis de la estructura de las capas iónicas difusas, crean, por otra parte, el fundamento para el examen de uno de los factores principales de estabilidad de los sistemas dispersos y la explicación de la influencia de los electrólitos sobre su estabilidad. El estudio de los fenómenos electrocinéticos reviste interés también de por sí, ya que dichos fenómenos constituyen la base de una serie de importantes campos de aplicación de los sistemas dispersos.

§ 1. Ideas generales acerca de la naturaleza de la doble capa eléctrica y de los fenómenos electrocinéticos

Las propiedades eléctricas específicas de los sistemas dispersos fueron descubiertas por primera vez por el profesor de la Universidad de Moscú F. F. Reiss en 1808. Al investigar las leyes generales de la electrólisis, Reiss, con el fin de prevenir la interacción de los productos de la electrólisis separó los espacios catódico y anódico en el tubo en *U* por un diafragma de arena triturada (fig. VII—1). Al dejar pasar a través de este sistema la corriente eléctrica, Reiss descubrió la transferencia del líquido a partir del espacio anódico al catódico; este fenómeno recibió el nombre de *electroósmosis*. La electroósmosis da lugar a la variación de los niveles de líquido en los vasos comunicantes, o sea, en las partes anódica y catódica del tubo en *U*. Este efecto que lleva el nombre de *ascenso*

electroosmótico resulta muy fuerte: la aplicación de la tensión de 100 V puede provocar la aparición de la diferencia de niveles igual a 20 cm. De este modo, la electroósmosis y el ascenso electroosmótico están relacionados con el movimiento del líquido respecto a la fase dispersa inmóvil: el diafragma poroso; en el caso del ascenso electroosmótico el equilibrio se alcanza cuando el movimiento del líquido se contrarresta por el flujo hacia el lado opuesto bajo la acción de la diferencia de las presiones hidrostáticas en dos partes del tubo en *U*.

En los experimentos análogos Reiss descubrió un fenómeno opuesto a la electroósmosis: el movimiento en el campo eléctrico de las partículas de la fase dispersa; este fenómeno recibió el nombre de *electroforesis*, y su diferencia con respecto a la electroósmosis consistía en que aquí no fue la arena de dispersión gruesa la que hacía las veces de diafragma, sino arcilla altamente dispersa. Al sumergir en un pedazo de arcilla húmeda dos tubos de vidrio llenos de agua y provistos de electrodos, Reiss descubrió que despues de haber aplicado a los electrodos la diferencia de potencial, a la par de ascenso del líquido junto al cátodo en el espacio anódico aparece una suspensión de partículas que migran hacia el ánodo.

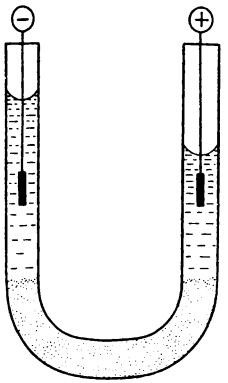


Fig. VII—1. Representación esquemática del experimento de Reiss

Más tarde fueron descubiertos fenómenos —inversos con respecto a los observados por Reiss— de aparición del campo eléctrico como resultado del desplazamiento de la fase dispersa o del medio de dispersión por acción de fuerzas mecánicas exteriores. Este fenómeno, inverso con respecto a la electroósmosis, a saber, la aparición de la corriente eléctrica y de la diferencia de potencial al pasar el líquido a través del diafragma poroso, lo observó en 1859 Quincke; dicho fenómeno recibió el nombre de *corriente de flujo y de potencial de flujo*. El fenómeno opuesto a la electroforesis, el de aparición de la coriente eléctrica y de la diferencia de potencial durante el movimiento de las partículas —su precipitación en el campo de gravedad— fue descubierto en 1878 por Dorn y se denomina *corriente de sedimentación y potencial de sedimentación*, o efecto Dorn. Este grupo de efectos en los cuales se pone de manifiesto la relación mutua entre los procesos eléctricos y el desplazamiento relativo de la fase dispersa y del medio de dispersión lleva el nombre común de fenómenos electrocinéticos.

Numerosas investigaciones han demostrado que los efectos electrocinéticos son muy sensibles a la presencia de los electrólitos en el medio de dispersión: en la mayoría de los casos, los electrólitos, cuando su contenido es considerable, disminuyen la intensidad de manifestación de dichos efectos (la velocidad de la electroforesis o de la electroósmosis, la magnitud de los potenciales y de las corrientes de flujo y de sedimentación) y, a veces, la introducción de los electrólitos implica el cambio de la dirección del movimiento de las fases (del flujo de la corriente) o del signo de los potenciales que se engendran (la llamada «recarga» de la superficie, o sea, el cambio del signo de su carga: véase el § 6). Quincke fue el primero en conjeturar que la aparición de los fenómenos electrocinéticos está relacionada con la separación espacial de las cargas en las proximidades de la superficie de separación de las fases. Las ideas de Quincke fueron desarrolladas por Helmholtz quien ofreció las primeras representaciones simula-

doras acerca de la separación espacial de las cargas cerca de la superficie, utilizándolas para la descripción cuantitativa de los fenómenos observados. Estas ideas nacidas en el seno de la química coloidal obtuvieron el sucesivo desarrollo en la electroquímica en relación con el análisis de la cinética de los procesos en los electrodos y de los fenómenos electrocapilares (véase el § 7).

Conforme al **modelo** elemental **de Helmholtz**, la separación espacial de las cargas cerca de la superficie puede considerarse como *doble capa eléctrica* (*iónica*) que representa dos armaduras paralelas del condensador cargado separadas por una capa intermedia de medio de dispersión que tiene cierto espesor medio (eficaz) δ. Una de las armaduras del condensador está formada por iones fijados en la propia superficie: *por los iones que determinan el potencial*, y la otra, por los *iones contrarios* que se encuentran en el medio; en este caso, los iones cargados homónimamente con la superficie, los llamados *coiones*, se ven desalojados al volumen de la disolución. Semejante separación de las cargas lleva a la aparición de la diferencia de potencial $\Delta\varphi$ entre las fases en contacto y, en el modelo dado, a la caída lineal del potencial entre las armaduras del condensador (fig. VII—2).

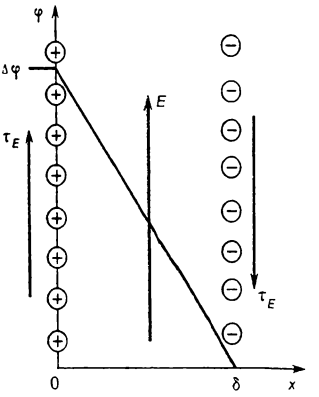


Fig. VII—2. Representación esquemática elemental de la electroósmosis

Precisamente la separación espacial de las cargas en la doble capa condiciona la aparición de los fenómenos electrocinéticos: el desplazamiento recíproco de las fases colindantes durante la superposición del campo eléctrico exterior (electroforesis y electroósmosis) o la transferencia de la carga durante el desplazamiento mutuo de las fases (potenciales y corrientes de flujo y de precipitación). El siguiente análisis elemental que corresponde al esquema de Helmholtz indica la relación entre la velocidad de desplazamiento de las fases, por ejemplo, de la electroósmosis, y la intensidad E del campo eléctrico exterior dirigido a lo largo de la superficie[1]).

La densidad de la carga en las armaduras del condensador con la diferencia de potencial de las armaduras $\Delta\varphi$ y la constante dieléctrica del medio ε es igual a $\varepsilon\varepsilon_0\Delta\varphi/\delta$.

El campo eléctrico exterior paralelo a las armaduras engendra en relacióna este condensador la tensión de cizallamiento τ_E (véase el capítulo XI), o sea, el par de fuerzas que actúa sobre una unidad de superficie de las armaduras del condensador a lo largo de su superficie (véase la fig. VII—2); sobre aquella armadura del condensador que lleva cationes actúa la fuerza orientada a lo largo del campo (paralelamente al vector de intensidad E), en adelante, consideraremos esta fuerza como positiva; sobre la armadura aniónica actúa la fuerza — igual por su magnitud a la primera pero dirigida en el sentido opuesto (fuerza

[1]) Cabe recordar que la intensidad del campo es igual por el valor absoluto y opuesta por el signo al gradiente de potencial del campo exterior. Con el fin de distinguir los campos eléctricos exterior e interior (en la doble capa) el concepto de gradiente de potencial $d\varphi/dx$ en la exposición ulterior se referirá tan sólo al campo de la doble capa, mientras que tratándose del campo exterior se utilizará únicamente el término intensidad E o la diferencia de potencial $\Delta\Psi$.

negativa). La tensión de cizallamiento τ_E es igual a

$$\tau_E = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \Delta\varphi E}{\delta}. \qquad \text{(VII—1)}$$

La velocidad de este desplazamiento mutuo de las fases bajo la acción de esta tensión de cizallamiento viene determinada por la condición de igualdad de la magnitud $-\tau_E$ y de la resistencia viscosa del medio τ_η expresada por la ecuación de Newton (véase el capítulo XI):

$$-\tau_E = \tau_\eta = \eta \frac{dv}{dx}; \qquad \text{(VII—2)}$$

aquí η es la viscosidad del medio de dispersión, y dv/dx, el gradiente de velocidad del desplazamiento del medio de dispersión respecto a la superficie de la fase sólida. Considerando que la magnitud dv/dx es constante en todo el huelgo entre las armaduras del condensador de espesor δ, se puede escribir:

$$\frac{dv}{dx} = \frac{v_0}{\delta}, \qquad \text{(VII—3)}$$

siendo v_0 la velocidad del desplazamiento mutuo de las fases observada macroscópicamente.

En este caso, a partir de la condición $-\tau_E = \tau_\eta$, hallamos:

$$-\frac{\varepsilon\varepsilon_0 \Delta\varphi E}{\delta} = \eta \frac{v_0}{\delta}, \qquad \text{(VII—4)}$$

o bien

$$v_0 = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0 \Delta\varphi E}{\eta}. \qquad \text{(VII—4a)}$$

La relación[1]) obtenida de esta forma que lleva el nombre de **ecuación de Helmholtz — Smoluchowski** vincula la velocidad del desplazamiento relativo de las fases por acción del campo exterior con cierta diferencia de potencial en la doble capa eléctrica $\Delta\varphi$. Para formar una idea acerca de la naturaleza de esta magnitud y de la influencia que ejerce sobre la misma el carácter de las fases pasemos a un examen más completo de las condiciones de formación y de la estructura de las dobles capas eléctricas en los límites de separación de la fase dispersa y del medio de dispersión. Cabe señalar, sin embargo, que el esquema de principio, expuesto a continuación, referente a la estructura de la doble capa no puede describir plena y cuantitativamente todo el conjunto de los distintos procesos en la superficie de separación de las fases. Una serie de detalles importantes de la teoría de la estructura de las dobles capas eléctricas se examina pormenorizadamente en los cursos de electroquímica. Seguidamente se insertan los datos básicos que son necesarios para el análisis de los fenómenos electrocinéticos y de la estabilidad de los sistemas dispersos.

---

[1]) En adelante, consideraremos positivo el movimiento de la fase (o la corriente eléctrica) en la dirección de la acción externa eléctrica o mecánica, y negativo, el movimiento en el sentido opuesto. De este modo, la electroósmosis junto a la pared cargada positivamente será negativa por el signo, mientras que la electroforesis de la partícula cargada positivamente será positiva. A veces, en las publicaciones no se marca esta diferencia de signos en las ecuaciones que describen los fenómenos electrocinéticos, y todas las expresiones se anotan con el signo «+», con la particularidad de que, con mayor frecuencia, en lugar de la intensidad del campo exterior E se utiliza el gradiente de potencial igual a $-E$.

§ 2. Fundamentos de la teoría de la estructura de la doble capa eléctrica

La teoría moderna de la estructura de la doble capa eléctrica se desarrollaba en los trabajos de Gouy, Chapman, Stern, Frumkin, Graham y de otros científicos. Esta teoría se basa en el análisis de las interacciones electrostáticas de los iones en la doble capa eléctrica en comparación con las interacciones moleculares y el movimiento térmico de los iones.

Como se conoce de la electroquímica, el equilibrio en el sistema en que las fases en contacto poseen diferentes potenciales eléctricos φ se determina por la condición de igualdad de **los potenciales electroquímicos** de los iones $\bar{\mu}_i$, relacionados con sus potenciales químicos μ_i, por medio de la expresión

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i e \varphi N_A; \qquad \text{(VII—5)}$$

aquí z_i es la valencia del ion (teniendo en cuenta el signo); e, la carga del electrón; N_A, el número de Avogadro, y el producto eN_A, el número de Faraday. Para una concentración pequeña de los iones n_i (el número de iones/m^3) la condición de equilibrio puede escribirse en la forma

$$\bar{\mu}_i = \mu_{i0} + RT \ln n_i + z_i e \varphi N_A = \text{const}. \qquad \text{(VII—6)}$$

Esta anotación refleja tres factores principales que determinan el comportamiento de los iones en el sistema: su interacción molecular con el medio ambiente (μ_{i0}), la participación en el movimiento térmico ($RT \ln n_i$) y la interacción con el campo eléctrico ($z_i e \varphi N_A$). Hablando en general, la relación (VII—6) debe cumplirse para todos los iones presentes en el sistema. Sin embargo, a veces (para grandes valores de μ_{i0}) algunos iones prácticamente faltan en una de las fases o en ambas fases en contacto; en el último caso éstos están presentes tan sólo en la interfase (disociación superficial característica para las sustancias inorgánicas de estructura compleja, por ejemplo, para los minerales de silicatos y de silicatos de aluminio). Además, es posible una polarización de la superficie tal que para uno de los iones, debido a las dificultades cinéticas, el equilibrio electroquímico no se establece; en este caso, la diferencia de potencial entre las fases se puede cambiar sin cambiar su composición aplicando la diferencia exterior de potencial.

En ausencia de la polarización de la superficie la variación de la diferencia de potencial entre las fases siempre está relacionada con el cambio de la composición de las fases; la diferenciación de la relación (VII—6) lleva en este caso a la ecuación de Nernst:

$$-d\varphi = \frac{kT}{z_i e} d \ln n_i. \qquad \text{(VII—7)}$$

Cabe señalar que la diferencia de potencial entre las fases φ que figura aquí no puede determinarse directamente por vía experimental, puesto que sus variaciones se miden con relativa sencillez.

Cerca de la interfase las magnitudes de μ_{i0} para diferentes iones varían desde valores correspondientes al volumen de una fase hasta valores característicos para el volumen de otra fase. Esto conduce a la redistribución de los iones entre los volúmenes de las fases y la superficie, de modo que la dependencia $\varphi(x)$ adquiere un carácter más complicado en comparación con el modelo de Helmholtz. De ordinario, se examina la magnitud del potencial φ_0 de **la superficie de la fase sólida con respecto al medio de dispersión**; en el caso más simple (si en la fase sólida no hay concentración preferente de iones de un mismo signo junto a la superficie) esta magnitud es igual a la diferencia de potencial en-

tre las fases φ. El valor absoluto de la magnitud φ_0 tampoco puede determinarse experimentalmente. Al igual que en el volumen de las fases, el comportamiento de los iones cerca de la interfase viene condicionado por tres factores que determinan la estructura de la doble capa: por las fuerzas intermoleculares (es decir, por las interacciones de adsorción específicas de los iones con la interfase), por las interacciones electrostáticas de los iones con la superficie cargada y de unos con otros, así como por el movimiento térmico de los iones.

Debido al pequeño radio de acción de las fuerzas de adsocrión es posible, hasta cierto grado convencionalmente, destacar en la doble capa eléctrica dos partes principales (fig. VII—3): una parte «densa», más cercana a la superficie (capa de Stern — Helmholtz) en la que las fuerzas de adsorción son sustanciales, y otra parte «difusa», más alejada (capa de Gouy — Chapman) en la que éstas se pueden despreciar. La tarea primordial de la teoría de la estructura de la doble capa eléctrica es la descripción cuantitativa de la distribución de la concentración de los iones n_i presentes en el sistema y del potencial eléctrico φ en cualquier punto del volumen de la disolución en dependencia de la distancia hasta la superficie (x).

Examinemos consecutivamente las condiciones de formación y la estructura de las partes principales de la doble capa eléctrica. Las causas de aparición de la doble capa eléctrica pueden ser distintas. 1. La transición de algún ion de una fase a la otra, al establecerse el equilibrio electroquímico: por ejemplo, cuando sumergimos una placa de plata en la disolución de $AgNO_3$ con una concentración lo suficientemente pequeña de los iones Ag^+, en la superficie del metal se engendra la carga negativa a costa de la transición de los iones Ag^+ desde el metal hacia la disolución. 2. La ionización de las moléculas de sustancia de la fase sólida, por ejemplo, la disociación de los grupos hidroxilo superficiales de los silicatos en el medio acuoso. 3. La «terminación de la construcción» de la superficie de la fase sólida por los iones que están presentes en el medio de dispersión, como sucede en el ejemplo clásico de formación por los iones I^- (en la disolución de KI) o por los iones Ag^+ (en la disolución de $AgNO_3$) de una capa de iones determinadores del potencial en la superficie de los cristales de AgI; como fuerza motriz de esta terminación de la construcción interviene la interacción química específica de los iones en la red. 4. La polarización de la superficie con la ayuda de una fuente de corriente externa (por ejemplo, la carga de la superficie del mercurio en las disoluciones de electrólitos).

De acuerdo con el esquema de Stern — Graham, **la parte densa** de la doble capa eléctrica (capa de Stern — Helmholtz) adjunta a la superficie cargada por los iones determinadores del potencial puede integrarse, a su vez, de las partes interior y exterior. La parte interior dispuesta en inmediata proximidad a la superficie cargada está formada por los iones parcial o totalmente deshidratados que se adsorben de modo específico en la superficie dada; el plano de su acercamiento máximo a la superficie está alejado de la superficie a la distancia $x = d_1$ (plano interior de Helmholtz). La parte exterior la constituyen iones hidratados que no manifiestan una adsorción específica tan enérgica; el plano de su máxima aproximación a la superficie está situado a la distancia $x = d_2 > d_1$ (éste es el plano exterior de Helmholtz). Los iones de adsorción específica que entran en la composición de la parte interior de la capa de Stern — Helmholtz pueden tener tanto el signo opuesto (fig. VII—3), como igual al de los iones determinadores del potencial (fig. VII—4). Esta circunstancia depende de la relación entre la energía de la interacción electrostática de los iones con superficie cargada z_i e φ_{d_1} (aquí φ_{d_1} es el potencial en el límite de la parte interior de la capa de Stern — Helmholtz) y la energía de su interacción molecular específica con la superficie Φ_i.

Al discutir las leyes generales de la manifestación de las dobles capas eléctricas en los procesos químico-coloidales en los sistemas dispersos en la mayoría de los casos es posible limitarse al examen de la capa de Stern—Helmholtz como un todo único (capa de espesor d). Sin embargo, la división de la capa densa en dos partes puede ser muy sustancial durante el análisis de los fenómenos electroquímicos.

Siguiendo a Stern, para la determinación de la carga de la capa densa es posible hacer uso del esquema de la adsorción monomolecular de Langmuir examinado en el capítulo. II. En este caso, el trabajo de transferencia del i-ésimo ion a partir del volumen de la disolución a la parte densa de la doble capa W_i $(x = d)$ debe incluir tanto la magnitud $-\Phi_i = -(\mu_0 - \mu_0^{(s)})/N_A$

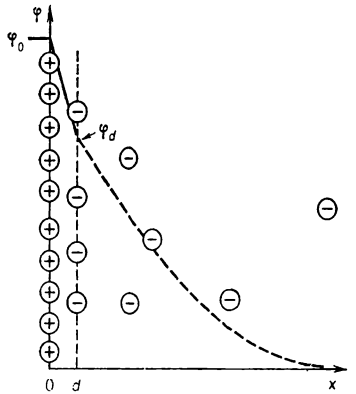


Fig. VII—3. Representación esquemática de la estructura de la doble capa eléctrica

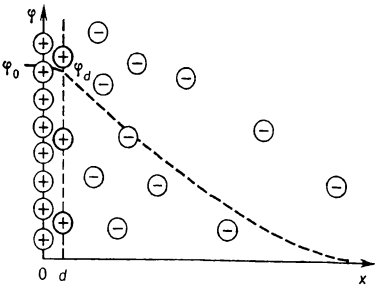


Fig. VII—4. Representación esquemática de la estructura de la doble capa eléctrica durante la adsorción específica de los coiones

que refleja sólo la interacción de adsorción del ion con la superficie (véase el § 2 del capítulo II), como el trabajo en contra de las fuerzas de la interacción electrostática del ion con la superficie cargada z_i e φ_d, donde φ_d es el potencial de la capa densa. Esta es la razón por la cual en la expresión (II—27) la magnitud $(\mu_0 - \mu_0^{(s)})/N_A$ debe sustituirse por $\Phi_i - z_i e \varphi_d$, y la dependencia entre la adsorción del i-ésimo ion Γ_i y su concentración en volumen n_{i0} puede describirse mediante la relación

$$\Gamma_i = \Gamma_{\text{máx}} \left[1 + \frac{\Gamma_{\text{máx}}}{2dn_{i0}} \exp\left(-\frac{\Phi_i - z_i e \varphi_d}{kT} \right) \right]^{-1}, \qquad \text{(VII—8)}$$

donde $2d$ es el espesor de la capa de adsorción, y la adsorción límite $\Gamma_{\text{máx}}$ se determina por el número de centros de adsorción por la unidad de superficie. Debido a la fuerte repulsión mutua de los iones, por regla general, no se alcanzan altos valores de adsorción conmensurables con $\Gamma_{\text{máx}}$, y, por lo tanto, se puede utilizar la relación aproximada que corresponde a la zona lineal inicial de la isoterma de adsorción de Langmuir:

$$\Gamma_i \approx 2dn_{i0} \exp\left(\frac{\Phi_i - z_i e \varphi_d}{kT} \right). \qquad \text{(VII—8a)}$$

Entonces, el número total de cargas por unidad de superficie (densidad superficial de las cargas) en la capa de Stern — Helmholtz ρ_d es igual a

$$\rho_d = \sum_i \Gamma_i z_i e = 2de \sum_i z_i n_{i0} \exp\left(\frac{\Phi_i - z_i e \varphi_d}{kT} \right). \qquad \text{(VII—9)}$$

2. Para el volumen de la disolución:

$$x \to \infty, \quad \varphi \to 0 \quad \text{y} \quad \frac{d\varphi}{dx} \to 0. \qquad \text{(VII—17a)}$$

La primera integración puede realizarse si ambos miembros de la ecuación (VII—16c) se multiplican por $(d\varphi/dx)\,dx$, se tiene en cuenta la identidad

$$\frac{d\varphi}{dx}\frac{d^2\varphi}{dx^2} \equiv \frac{1}{2}\frac{d}{dx}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2$$

y se toma en consideración el hecho de que

$$\int \operatorname{sh}(y)\,dy = \operatorname{ch}(y) + \text{const}.$$

Entonces

$$\frac{1}{2}\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)^2 = \frac{2zen_0}{\varepsilon\varepsilon_0}\int \operatorname{sh}\left[\frac{ze\varphi(x)}{kT}\right]d\varphi = \frac{2kTn_0}{\varepsilon\varepsilon_0}\left\{\operatorname{ch}\left[\frac{ze\varphi(x)}{kT}\right] + \text{const}\right\}. \qquad \text{(VII—18)}$$

Haciendo uso de las condiciones límite $\varphi = 0$ y $d\varphi/dx = 0$ para $x \to \infty$, hallamos que const $= -\operatorname{ch}(0) = -1$. Teniendo en cuenta que

$$\operatorname{ch}(y) - 1 = 2\operatorname{sh}^2(y/2),$$

obtenemos

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\sqrt{\frac{8kTn_0}{\varepsilon\varepsilon_0}}\operatorname{sh}\left[\frac{ze\varphi(x)}{2kT}\right]. \qquad \text{(VII—19)}$$

En esta expresión se ha dejado el signo «menos», puesto que los signos para $\varphi(x)$ y $d\varphi/dx$ deben ser opuestos (véase la fig. VII—4). De una vez tenemos que hacer mención de la siguiente circunstancia importante: la rapidez con la cual disminuye el potencial φ a medida de alejarse de la superficie es tanto mayor cuanto más alta es la concentración del electrólito n_0.

Esta primera integral de la ecuación de Poisson — Boltzmann, al sustituir en ésta la condición (VII—17), da la expresión para la carga de la capa de difusión por unidad de superficie:

$$\rho_\delta = \varepsilon\varepsilon_0\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=d} = -\sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0 kTn_0}\operatorname{sh}\left(\frac{ze\varphi_d}{2kT}\right). \qquad \text{(VII—20)}$$

El signo «menos» subraya que para el potencial positivo de la superficie $x = d$ (límites de la capa densa) los iones contrarios en la capa difusa tienen carga negativa.

La segunda integración de la ecuación de Poisson — Boltzmann se lleva a cabo teniendo en cuenta que

$$\int \frac{d(y/2)}{\operatorname{sh}(y/2)} = \ln \operatorname{th}\left(\frac{y}{4}\right) + \text{const},$$

y utilizando la condición límite: $\varphi = \varphi_d$ para $x = d$. En este caso hallamos

$$\ln\frac{\operatorname{th}\left[\frac{ze\varphi(x)}{4kT}\right]}{\operatorname{th}\left(\frac{ze\varphi_d}{4kT}\right)} = -\sqrt{\frac{8kTn_0}{\varepsilon\varepsilon_0}}\frac{ze}{2kT}(x-d) = -\sqrt{\frac{2z^2e^2n_0}{\varepsilon\varepsilon_0 kT}}(x-d) \qquad \text{(VII—21)}$$

o bien

$$\operatorname{th}\left[\frac{ze\varphi(x)}{4kT}\right] = \operatorname{th}\left(\frac{ze\varphi_d}{4kT}\right)e^{-\varkappa(x-d)}, \qquad \text{(VII—21a)}$$

donde

$$\frac{1}{\varkappa} = \delta = \sqrt{\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{2z^2e^2n_0}}. \qquad \text{(VII—22)}$$

Esta magnitud llamada espesor (eficaz) de la atmósfera iónica fue introducida en la teoría de los electrólitos fuertes de Debye — Hückel (la cual, vale la pena señalar, fue desarrollada más tarde que la teoría de Gouy — Chapman).

En adelante, para simplificar las expresiones, se puede dejar de hacer diferencia entre los potenciales φ_0 y φ_d, escribiendo las expresiones (VII—21a) y (VII—20) en forma aproximada:

$$\operatorname{th}\left[\frac{ze\varphi(x)}{4kT}\right] = \operatorname{th}\left(\frac{ze\varphi_0}{4kT}\right) e^{-\varkappa x} \qquad \text{(VII—23)}$$

y

$$\rho_\delta = -\sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0 kTn_0}\,\operatorname{sh}\left(\frac{ze\varphi_0}{2kT}\right). \qquad \text{(VII—24)}$$

Hablando estrictamente, semejante sustitución sólo es aplicable para la débil capacidad de adsorción de los iones y para las disoluciones muy diluidas, cuando debido al gran espesor de la parte difusa de la doble capa δ el potencial a la distancia $d \ll \delta$ desde la superficie se diferencia únicamente en pequeño grado del potencial φ_0; precisamente este caso nos interesará en el futuro (véanse los capítulos IX y X). La sustitución de φ_d por φ_0, al simplificar considerablemente las expresiones, no puede implicar equivocaciones sustanciales por cuanto, en el caso de necesidad, siempre es posible regresar, sin dificultad alguna, a las expresiones del tipo de (VII—21a) y (VII—20).

Para el análisis de los fenómenos químico-coloidales es de especial importancia el comportamiento de la función $\varphi(x)$ a unas distancias lo suficientemente grandes de la superficie donde la magnitud φ es pequeña en comparación con $4kT/ze$. Para pequeños valores del argumento la tangente hiperbólica es igual, aproximadamente, a su argumento (véase la nota en la pág. 199); por consiguiente, cuando $ze\,\varphi(x)/4kT \ll 1$, la ecuación (VII—23) puede representarse en la siguiente forma:

$$\varphi(x) \approx \frac{4kT}{ze}\operatorname{th}\left(\frac{ze\varphi_0}{4kT}\right) e^{-\varkappa x}. \qquad \text{(VII—23a)}$$

En el caso de **la superficie débilmente cargada**, cuando también la magnitud φ_0 es pequeña en comparación con $4kT/ze$, la expresión (VII—23a) se simplifica todavía más, tomando la siguiente forma:

$$\varphi(x) \approx \varphi_0 e^{-\varkappa x}, \qquad \text{(VII—23b)}$$

o sea, el potencial en la capa difusa es proporcional al de la superficie y disminuye exponencialmente en función de la distancia desde la superficie.

En esta ocasión, también el seno hiperbólico en la ecuación (VII—24) puede sustituirse por el argumento $ze\varphi_0/2kT$. Entonces, para la densidad de la carga de la capa difusa obtenemos

$$\rho_\delta = -\sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0 kTn_0}\,\frac{ze\varphi_0}{2kT} = -\varepsilon\varepsilon_0\sqrt{\frac{2z^2e^2n_0}{\varepsilon\varepsilon_0 kT}}\,\varphi_0 = -\varepsilon\varepsilon_0\frac{\varphi_0}{\delta}. \qquad \text{(VII—24a)}$$

Esta expresión corresponde a la dependencia de la densidad de la carga respecto al potencial para un condensador ordinario con armaduras planas y la capacidad por unidad de área igual a $C_s = \varepsilon\varepsilon_0/\delta = \varepsilon\varepsilon_0\varkappa$. La magnitud $\delta = 1/\varkappa$ caracteriza la distancia entre las armaduras de este condensador plano eléctricamente equivalente a la parte difusa de la doble capa; ésta es la razón, precisamente, de que lleva el nombre de espesor eficaz de la parte difusa de la doble capa.

La magnitud $\varkappa$ recíproca del espesor de la atmósfera iónica, de acuerdo con las ecuaciones (VII—23a y 23b) caracteriza la brusquedad de la caída del potencial a medida de alejarse de la superficie: cuanto más alta es la concentración

del electrólito en el sistema y, respectivamente, mayor el valor de $\varkappa$, tanto más brusca es la caída del potencial al alejarse de la superficie de separación de las fases (fig. VII—5). Para el electrólito uni-univalente el cálculo verificado por la ecuación (VII—22) conduce a los valores del espesor de la atmósfera iónica iguales, aproximadamente, a $\delta \approx 3 \times 10^{-10}\, c^{-1/2}$ m (si la concentración $c = n_0/N_A$ viene expresada en kmol/m³). Para la disolución unimolar esto nos da 3 Å ($3 \cdot 10^{-10}$ m); para la 10^{-2}-molar, 30 Å, en tanto que para la disolución con la concentración de 10^{-7} mol/l cerca de 1 micrón.

Para **una superficie fuertemente cargada**, cuando $\varphi_0 \gg 4kT/ze$, tenemos $\operatorname{th}(ze\varphi_0/4kT) \approx 1$, por consiguiente

$$\varphi(x) \approx \frac{4kT}{ze} e^{-\varkappa x}. \qquad \text{(VII—23c)}$$

La comparación de las expresiones (VII—23b y 23c) demuestra que a grandes distancias de la superficie siempre tiene lugar la caída exponencial en función de la distancia, sin embargo, una superficie débilmente cargada $\varphi(x) \backsim \varphi_0$, mientras que el potencial de la superficie fuertemente cargada no influye en la distribución del potencial en las partes de la capa difusa alejadas desde la superficie. Esta última circunstancia está relacionada con la fuerte interacción de los iones contrarios con semejante superficie; los iones contrarios que se encuentran cerca de la superficie cargada fuertemente en una medida considerable **apantallan** su carga. De este modo, la distribución del potencial lejos de la pared cargada fuertemente depende del espesor de la atmósfera iónica δ y de la magnitud $\varphi_T = 4kT/ze$ la cual determina la capacidad del movimiento térmico (caracterizado por la magnitud kT) de oponerse a la tendencia de los iones a atraerse electrostáticamente a la superficie (que se determina por la magnitud ze). Esta aproximación, sencilla y clara por su sentido físico que se utiliza frecuentemente en la química coloidal, da la posibilidad de no internarse en los detalles de la estructura de la parte densa de la capa difusa cuando se describe la atmósfera difusa de los iones contrarios. A la temperatura ambiente, para un electrólito uni-univalente $\varphi_T \approx 100$ mV.

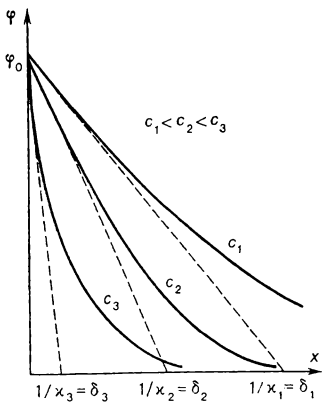


Fig. VII—5. Influencia de la concentración de los electrólitos en la caída del potencial en la doble capa eléctrica

En la fig. VII—6, *a* se ilustra cómo varía la dependencia $\varphi(x)$ con el aumento consecutivo del potencial φ_0. Las curvas *1* y *2* corresponden a los pequeños potenciales de la superficie; las curvas *4* y *5*, a los grandes, y la curva *3*, a los valores intermedios de los potenciales; la línea de trazos corresponde al potencial igual a φ_T. En coordenadas semilogarítmicas (fig. VII—6, *b*) se puede advertir de modo muy patente la variación del carácter de la caída del potencial al alejarse de la superficie a medida que aumenta la carga de la superficie. Para los pequeños potenciales de la superficie (las rectas *1* y *2*) las dependencias $\ln \varphi - x$ representan líneas rectas paralelas con la tangente del ángulo de inclinación igual a $-\varkappa$. Para grandes valores de φ_0 las curvas (*4* y *5*), a pequeñas distancias, van de modo más abrupto, mientras que lejos de la superficie éstas

tienden a una recta común paralela a las rectas para los φ_0 pequeños. La continuación de esta recta límite hasta el eje de ordenadas da el valor de $\ln \varphi_T$.

En la fig. VII—7 viene dada la dependencia entre el potencial a cierta distancia constante $x > \delta = 1/\varkappa$ y el potencial de la superficie φ_0. Las asíntotas inicial y final corresponden a las ecuaciones aproximadas (VII—23b y c). Como se advierte de la figura, estas dos aproximaciones describen bastante bien las propiedades de las partes alejadas de la capa difusa (en el punto de intersección de las asíntotas, para $\varphi_0 = \varphi_T$, el valor verdadero del potencial es en un 20% más bajo que el aproximado). Así, pues, para grandes alejamientos desde la superficie, el potencial del punto fijado dado x, con pequeños valores del potencial de la superficie φ_0, es proporcional, y con los grandes, no depende de φ_0 (o, en el caso general, de φ_d en lugar de φ_0).

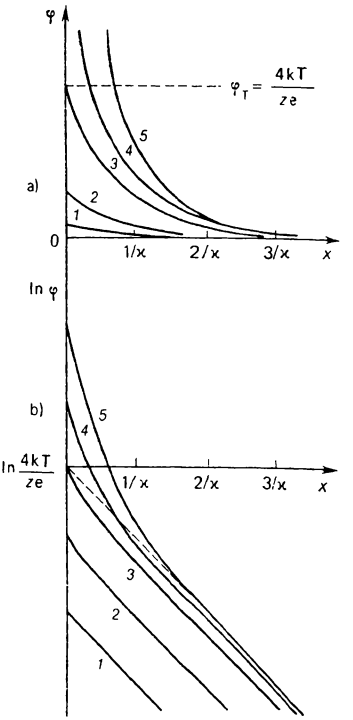


Fig. VII—6. Variación del potencial φ (*a*) y de su logaritmo (*b*) en función de la distancia desde la superficie para diferentes valores del potencial φ_0

En resumen, se puede decir que la estructura de la parte difusa de la doble capa se determina por la relación entre la energía potencial de atracción de los iones contrarios a la superficie cargada y la energía cinética de su movimiento térmico que se caracteriza por la magnitud adimensional $ze\varphi_0/4kT$ (o bien, $ze\,\varphi_d/4kT$). Cuando la energía potencial de atracción de los iones hacia la superficie es pequeña ($ze\varphi_0/4kT < 1$) tiene lugar la caída exponencial del potencial a medida que aumenta la distancia desde la superficie, con la particularidad de que el potencial en cualquier punto de la parte difusa de la doble capa es proporcional al de la propia superficie. Por el contrario, si la energía potencial de atracción de los iones a la superficie supera la energía cinética de su movimiento térmico ($ze\varphi_0/4kT > 1$), entonces la compensación fundamental de la carga superficial se opera inmediatamente junto a la superficie: los iones contrarios situados en la proximidad de la superficie apantallan fuertemente su carga. En este caso, lejos de la superficie, al aumentar la distancia también se opera la caída exponencial del potencial, mas los valores de los potenciales dejan de ser dependientes del potencial de la propia superficie.

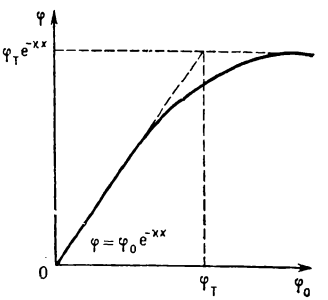


Fig. VII—7. Variación del potencial φ en función del potencial φ_0 a cierta distancia $x > 1/\varkappa$

Sin embargo, se debe tener en cuenta que para los potenciales altos de la superficie, a pequeñas distancias de ésta, la expresión (VII—23a) tiene que sustituirse por la (VII—21a) que es más precisa y toma en consideración la estructura de la parte densa de la capa de iones contrarios, incluyendo su propio tamaño. No es difícil advertir que la expresión límite (VII—23) puede obtenerse, si la integración de la ecuación de Poisson — Boltzmann se extiende a la propia superficie de la fase sólida $x = 0$, es decir, si se considera que los centros de los iones pueden acercarse inmediatamente a la superficie. Al mismo tiempo, semejante cosa no repercute de modo sustancial en el carácter de la distribución del potencial a grandes distancias desde la superficie (en particular, en los casos en que el potencial de la capa de adsorción φ_d resulta lo suficientemente grande, satisfaciendo la condición $ze\varphi_d/4kT > 1$). Precisamente estas partes de las capas difusas de los iones contrarios, en una serie de ocasiones, determinan la estabilidad de los sistemas dispersos (véanse los capítulos IX y X).

El análisis que acabamos de efectuar se refiere a la doble capa plana en el límite de separación de las fases; tratándose de los sistemas dispersos este análisis es aplicable cuando el tamaño de las partículas de la fase dispersa supera notablemente el espesor de la atmósfera iónica y las dobles capas pueden considerarse planas. Si esta condición no se observa, la ecuación de Poisson — Boltzmann debe escribirse en su forma completa:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{d^2\varphi}{dy^2} + \frac{d^2\varphi}{dz^2} = -\frac{\rho_V}{\varepsilon\varepsilon_0} = \frac{2zen_0}{\varepsilon\varepsilon_0}\,\mathrm{sh}\left[\frac{ze\varphi(x, y, z)}{kT}\right]. \qquad \text{(VII—25)}$$

Esta ecuación no se resuelve en cuadraturas ni siquiera en los casos elementales de partículas esféricas y cilíndricas y requiere la utilización de funciones especiales; los resultados de la integración numérica de este sistema para geometría distinta del sistema vienen tabulados actualmente en un amplio intervalo de potenciales de la superficie y de los espesores de las atmósferas iónicas [1].

Debye y Hückel llevaron a cabo la resolución aproximada de la ecuación de Poisson — Boltzmann para partículas esféricas de radio r, tratándose de partículas débilmente cargadas, cuando $ze\varphi_0/kT < 1$ y $\mathrm{sh}\ (ze\varphi_0/kT) \approx ze\ \varphi_0/kT$. Para este caso la ecuación de Poisson — Boltzmann toma la siguiente forma:

$$\frac{1}{R^2}\frac{d}{dR}\left(R^2\frac{d\varphi}{dR}\right) = -\varkappa^2\varphi(R), \qquad \text{(VII—25a)}$$

donde R es la distancia desde el centro de la partícula en coordenadas esféricas. Como resolución de esta ecuación se presenta la expresión

$$\varphi(R) = \varphi_0\frac{r}{R}\,e^{-\varkappa(R-r)} \qquad \text{(VII—26)}$$

Esta relación refleja tanto la disminución «ordinaria» del potencial al alejarse de la esfera cargada (el factor r/R), como la caída más rápida del potencial vinculada con la existencia de la capa difusa (el factor exponencial). Como consecuencia, la caída del potencial al alejarse de la superficie de la partícula cargada y rodeada de capa difusa se produce más rápidamente que cerca de la de una partícula cargada en el medio dieléctrico y más rápidamente que cerca de una superficie plana con capa difusa. Se puede decir que el «mayor desarrollo» alrededor de la partícula cargada lo tienen las zonas alejadas con pequeños valores del potencial, mientras que las zonas con potenciales altos ocupan un volumen pequeño directamente junto a la superficie de la partícula. Para las partículas fuertemente cargadas, como lo demuestra la comparación con los resultados de los cálculos numéricos, lejos de su superficie puede utilizarse la expresión

análoga a la (VII—23c) del tipo:

$$\varphi(R) = \frac{4kT}{ze} \frac{r}{R} e^{-\varkappa(R-r)}. \qquad \text{(VII—26a)}$$

En adelante (en particular, al anilizar la estabilidad de los sistemas dispersos), para mayor sencillez, el examen se limitará al caso de dobles capas eléctricas planas.

§ 3. Fundamentos de la teoría de los fenómenos electrocinéticos

Como se ha demostrado en el § 1 del presente capítulo la separación espacial de las cargas en la doble capa eléctrica sirve de causa de surgimiento de los fenómenos electrocinéticos. Los iones determinadores del potencial y los iones contrarios, al encontrarse en dos fases en contacto, pueden desplazarse unos respecto a otros durante el desplazamiento recíproco de las fases, condicionando la aparición de la corriente eléctrica o, por el contrario, pueden provocar el desplazamiento mutuo de las fases durante la superposición del campo eléctrico exterior. De este modo, el fundamento de los fenómenos electrocinéticos lo constituye el conjunto de los procesos eléctricos e hidrodinámicos (mecánicos) correlacionados. Esta es la razón de que los fenómenos electrocinéticos pueden servir de ejemplo característico y de objeto importante de aplicación de la relación básica de la termodinámica de los procesos irreversibles, a saber, de la relación de reciprocidad de Onsager que, en este caso, interviene como fundamento metodológico para el examen de todo el conjunto de los diversos fenómenos electrocinéticos [2].

De conformidad con este enfoque se deben considerar los fenómenos «directos» y «cruzados» de aparición de los flujos de masa, de electricidad, etc., bajo la acción de diferentes fuerzas. Si existen dos tipos de fuerzas F_1 y F_2 que actúan sobre el sistema y, respectivamente, dos tipos de flujos j_1 y j_2 en este sistema, entonces se puede escribir

$$\begin{aligned} j_1 &= \alpha_{11}F_1 + \alpha_{12}F_2, \\ j_2 &= \alpha_{21}F_1 + \alpha_{22}F_2, \end{aligned} \qquad \text{(VII—27)}$$

donde las magnitudes α_{ij} llevan el nombre de *coeficientes fenomenológicos.* El coeficiente α_{11} describe el engendramiento del flujo de tipo 1 por acción de las fuerzas de la misma naturaleza; α_{12}, del flujo de tipo 1 por acción de las fuerzas de tipo 2; α_{21}, la aparición del flujo de tipo 2 por acción de las fuerzas 1, y α_{22}, del flujo de tipo 2 por acción de las fuerzas de la misma naturaleza 2. De acuerdo con la relación de Onsager, debido al carácter microrreversible de los procesos elementales en el sistema, los coeficientes fenomenológicos «cruzados» α_{12} y α_{21} son iguales. Esta circunstancia permite reducir sustancialmente la descripción de los fenómenos cruzados: si se ha obtenido la relación teórica para uno de éstos (se ha hallado la magnitud α_{12}), entonces, simultáneamente, se hace conocido también el segundo coeficiente fenomenológico (α_{21}). En este caso es importante que se observe la condición de la plena identidad de los sistemas analizados (incluyendo su geometría). Al mismo tiempo, la anotación de la expresión para los flujos generales en forma de (VII—27) da la posibilidad de analizar también los fenómenos «derivados». Así, por ejemplo, de la condición $j_1 = 0$ deriva la relación entre la fuerza aplicada al sistema (digamos, F_1) y la fuerza de una naturaleza distinta que se engendra en el sistema en las condiciones de equilibrio dinámico: $F_2 = -(\alpha_{11}/\alpha_{21}) F_1$.

Si se entiende como F_1 el gradiente de presión tomado con signo inverso, o sea, $-dp/dx$, y como F_2, la intensidad del campo eléctrico exterior, entonces como j_1 y j_2 se entienedn el flujo de masa y la corriente eléctrica, respectivamente; a continuación, referiremos estas magnitudes a la sección del área unidad. El coeficiente α_{11} caracteriza la filtración del líquido a través de la fase dispersa, y α_{12}, la velocidad de la transferencia electroosmótica del líquido a través del diafragma o el flujo de partículas de la fase dispersa en la electroforesis. El coeficiente α_{21} igual al coeficiente α_{12} define la densidad de la corriente de flujo o de la corriente eléctrica transmitida por las partículas durante su movimiento en el campo de fuerzas externas (si en este último caso la fuerza F_1 viene representada por la fuerza de gravedad mg, entonces se trata de la corriente de sedimentación). Finalmente, el coeficiente α_{22} es igual a la conductibilidad eléctrica específica del sistema. A la condición $j_2 = 0$ le corresponde la aparición

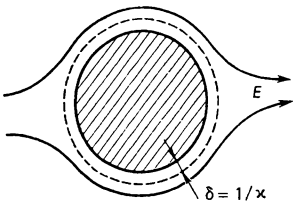


Fig. VII—8. Contorneo de las partículas que no conducen electricidad por las líneas de fuerza del campo exterior

Fig. VII—9. Disposición de las líneas de fuerza del campo exterior en los diafragmas porosos

del potencial de flujo para el valor dado del gradiente de presión, y a la condición $j_1 = 0$, una altura determinada de ascenso electroosmótico del líquido para el gradiente dado de potencial.

Desde luego, con ello no se limita el carácter común de distintos fenómenos electrocinéticos: también la electroforesis y la electroósmosis tienen mucho en común. En efecto, la base de estos dos fenómenos la forma el desplazamiento mutuo de las fases sólida y líquida bajo la acción del campo exterior. Es de suponer que en condiciones similares la velocidad de este desplazamiento será una misma en ambos procesos, distinguiéndose, como se ha señalado con anterioridad, tan sólo por la dirección.

Habitualmente, partiendo de consideraciones metodológicas, la exposición de la teoría de los fenómenos electrocinéticos comienza por el análisis de la velocidad del desplazamiento mutuo de las fases bajo la acción del campo eléctrico exterior; más tarde, sobre esta base, pueden examinarse también todos los demás fenómenos electrocinéticos. En este caso, se deben tener en cuenta las peculiaridades geométricas del sistema en particular, la relación de los tamaños de las partículas de la fase dispersa, las distancias entre las mismas y los espesores de la atmósfera iónica; además, la existencia de las partículas de la fase dispersa puede ejercer influencia en el carácter de disposición de las líneas de fuerza del campo eléctrico exterior en el sistema disperso.

Para las partículas que no conducen electricidad, en el caso de que sus dimensiones son mucho mayores que el espesor de la parte difusa de la doble capa, el campo exterior contornea la superficie de las partículas de modo que resulta paralelo a la superficie en su mayor porción (fig. VII—8). Esto se realiza en los procesos de electroforesis de partículas relativamente grandes y en los de electroósmosis en los diafragmas hechos de materiales que no conducen electricidad, cuando las líneas de fuerza del campo exterior siguen los canales capila-

res del diafragma (fig. VII—9). Precisamente a este caso elemental se refiere la descripción de los fenómenos electrocinéticos sobre la base del modelo de Helmholtz expuesta en el § 1 del presente capítulo.

Partiendo del análisis de la estructura de la doble capa eléctrica expuesto en el párrafo anterior, es posible examinar más plenamente el carácter de los desplazamientos recíprocos de las fases en la doble capa bajo la acción del campo exterior paralelo a la superficie; en este caso, la fase sólida se considera inmóvil. En la fig. VII—10 se muestra la distribución del potencial $\varphi(x)$ y las velocidades de desplazamiento $v(x)$ de las capas de líquido respecto a la superficie del sólido en el modelo de Helmholtz (las rectas *1* y *1'*); al carácter verdadero de distribución del potencial en la doble capa le corresponde la curva *2*. Es preciso esclarecer el problema de en qué medida la diferencia en la distribución del potencial debe repercutir en la distribución de las velocidades de movimiento del líquido y, en resumen, en la velocidad de desplazamiento v_0 que se observa experimentalmente (v_0 es el límite al cual tiende la función $v(x)$ para $x \to \infty$). En estas circunstancias hay que prestar atención a dos particularidades en el comportamiento de la disolución junto a la superficte sólida: en primer término, al grado de difusión de la capa con concentración excesiva de los iones contrarios; en segundo término, a los cambios posibles de las propiedades de la fase líquida junto a la superficie sólida, cambios relacionados con la acción de las fuerzas de adhesión.

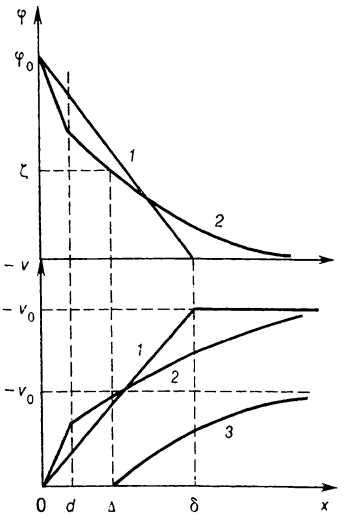


Fig. VII—10. Distribuciones del potencial φ y de la velocidad de desplazamiento v en el modelo elemental de Helmholtz (curvas *1* y *1'*) y en el modelo de la capa difusa (curvas *2* y *2'*) y la influencia de la estructura del agua en la capa adjunta a la pared sobre la velocidad de desplazamiento v_0 (curva *3*)

Es de esperar (véase más abajo el texto en gallarda) que el grado de difusión, es decir, un mayor «ensanchamiento» de la capa de iones contrarios en comparación con el modelo de Helmholtz, varíe solamente el carácter de distribución de las velocidades de desplazamiento de algunas capas de líquido en la proximidad directa a la superficie de la fase sólida. En este caso, la velocidad de desplazamiento de las fases una respecto a otra v_0, observada en el experimento, la cual, al igual que en el modelo de Helmholtz, se determina por la magnitud φ_0, no cambiará sustancialmente (curva *2'* tiende al mismo límite que la *1'*). Lo evidencia, en particular, el hecho de que el único parámetro que determina las características geométricas de la doble capa en el modelo de Helmholtz —la distancia entre las armaduras del condensador δ— no entra en la expresión definitiva. (Si algún parámetro utilizado durante la deducción no entra en la relación final, esto significa, de ordinario, que la propiedad del sistema reflejada por este parámetro no influye en el fenómeno examinado.) Como valor de la distancia δ, más próximo por su sentido físico, puede utilizarse el espesor de la atmósfera iónica $\delta = 3\ 1/\varkappa$.

La variación de las propiedades del medio de dispersión cerca de la superficie del sólido tiene una importancia más sustancial. Así, por ejemplo, la for-

mación —como resultado de la acción de las fuerzas de adhesión— junto a la superficie de una capa «estructurada» —fija o poco movible— de un medio de dispersión con cierto espesor Δ es equivalente a que en el movimiento respecto a la superficie se involucra no toda la doble capa, sino tan sólo cierta parte suya (fig. VII—10, curva *3*); como consecuencia, la diferencia de potencial $\Delta\varphi$ que entra en la fórmula de Helmholtz — Smoluchowski (VII—4a) no es igual al potencial termodinámico φ_0 y viene determinada por otra magnitud, ζ, que por regla general, es menor y lleva el nombre de *potencial electrocinético* o *potencial* ζ (potencial zeta):

$$v_0 = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta E}{\eta}. \qquad \text{(VII—28)}$$

Para demostrar lo expuesto, separemos en la doble capa un elemento plano de volumen dV de área unidad con el espesor dx, paralelo a la superficie ($dV = dx$; fig. VII—11). La carga de este elemento de volumen es igual a $\rho_V(x)\,dx$, y la fuerza que actúa sobre éste es igual a

$$-d\tau_E = E\rho_V(x)\,dx.$$

El rozamiento viscoso durante el flujo del líquido transmite la acción de todas las fuerzas elementales $d\tau_E$ a las capas de líquido situadas más cerca de la superficie; por esta causa, la tensión general de cizallamiento creada por el campo exterior en cierto plano x es igual a

$$\tau_E(x) = \int_x^\infty \frac{d\tau_E}{dx}\,dx.$$

Al igualar esta tensión de cizallamiento a la fuerza de resistencia viscosa en la sección x definida por la ecuación de Newton (VII—2), obtenemos la expresión para el gradiente de velocidad:

$$\eta\frac{dv}{dx} = -\tau_E(x) = \int_x^\infty E\rho_V(x)\,dx.$$

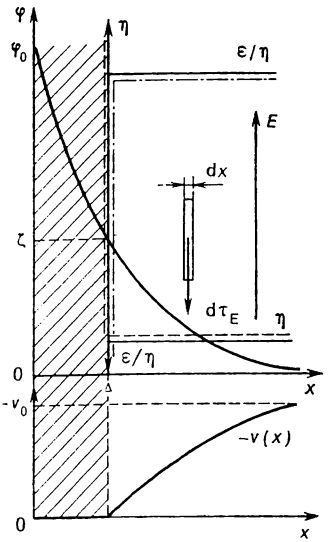


Fig. VII—11. Representación esquemática del análisis de la electroósmosis teniendo en cuenta el cambio de las propiedades del agua en la capa adjunta a la pared

Al expresar con la ayuda de la ecuación de Poisson (VII—15) la densidad de la carga $\rho_V(x) = -\varepsilon\varepsilon_0\, d^2\varphi/dx^2$ y efectuar la segunda integración dentro de los límites desde 0 hasta x, hallamos la ecuación para la distribución de las velocidades en la doble capa:

$$v(x) = \varepsilon_0 E \int_0^x \frac{1}{\eta} \int_\infty^x \varepsilon \frac{d^2\varphi}{dx^2}\,(dx)^2.$$

Para determinar la velocidad macroscópica de desplazamiento de las fases la integración debe realizarse por toda la doble capa desde $x = 0$ hasta $x = \infty$, o sea

$$v_0 = \varepsilon_0 E \int_0^\infty \frac{1}{\eta} \int_\infty^x \varepsilon \frac{d^2\varphi}{dx^2}\,(dx)^2.$$

Para realizar la integración de esta expresión es necesario saber cómo varían la viscosidad η y la constante dieléctrica ε dentro de los límites de la doble capa. Si estas magnitudes hubieran conservado sus valores volumétricos hasta la propia superficie $x = 0$, entonces, la velocidad macroscópica de desplazamiento de las fases v_0 se habría determinado tan sólo por el potencial termodinámico de la superficie φ_0, independientemente del carácter de distri-

bución del potencial en la doble capa. Los resultados de las investigaciones experimentales contradicen ostensiblemente esta deducción: sobre la velocidad de los fenómenos electrocinéticos ejercen una influencia muy grande los electrólitos, incluyendo aquellos que no pueden provocar la variación del potencpal φ_0, y sólo son capaces de comprimir la fase difusa de la doble capa. Por esta razón, se puede suponer que en la capa fina adjunta a la superficie el valor de la viscosidad, debido a la «estructuración» de la fase líquida, es mucho más alto que en el volumen. Simultáneamente, también es de esperar una disminución considerable del valor de la constante dieléctrica del medio; de acuerdo con las evaluaciones de que disponemos en la capa límite la constante dieléctrica ε disminuye desde el valor de 81, ordinario para el agua, hasta varias unidades, lo que se encuentra próximo a la constante dieléctrica del hielo igual a 3,1. Supongamos, aproximadamente, que para las distancias desde la superficie menores que cierto valor Δ, la relación ε/η es muy pequeña (próxima a cero), mientras que fuera de esta zona tanto la viscosidad, como la constante dieléctrica conservan su valor macroscópico (véase la fig. VII—11). Entonces, la integración de la expresión para v_0 conduce a la ecuación de Helmholtz—Smoluchowski en forma de (VII—28); en este caso, el potencial electrocinético $\zeta = \varphi\ (x = \Delta)$ adquiere el sentido del potencial del plano en el cual la relación ε/η varía bruscamente (a salto) desde cero hasta el valor característico para el volumen de las fases

De este modo, el potencial electrocinético (potencial zeta) puede considerarse como potencial de cierto plano llamado *límite de deslizamiento* que se encuentra dentro de los márgenes de la parte difusa de la doble capa. El límite de deslizamiento separa la parte inmóvil de la fase líquida, relacionada con la superficie sólida, de su parte restante en que se efectúa el desplazamiento. En este caso, la curva que describe la variación de la velocidad de desplazamiento de las capas de líquido a medida de alejarse de la superficie $v\ (x)$ coincide con el eje de abscisas hasta el límite de deslizamiento, y para $x > \Delta$ repite por su forma la dependencia del potencial respecto a la distancia (véanse las figs. VII—10 y VII—11).

Cabe recordar que con el aumento de la concentración del electrólito tiene lugar una especie de «compresión» de la atmósfera difusa de los iones contrarios; en estas circunstancias, porciones cada vez mayores de caída del potencial corresponden a la capa fija (poco movible) del medio de dispersión $x \leqslant \Delta$, y, respectivamente, transcurre la disminución del potencial ζ.

Un problema importante que hasta la fecha sigue sin resolver es el establecimiento de la relación cuantitativa entre el potencial termodinámico φ_0 (o el potencial de la parte densa de la doble capa φ_d) y el potencial electrocinético ζ (potencial zeta). En dependencia del espesor de la capa de viscosidad elevada Δ cerca de la superficie del sólido el potencial electrocinético ζ puede aproximarse al valor del potencial de la capa de adsorción de los iones contrarios φ_d o ser menor que éste. En algunos casos (por ejemplo, para el cuarzo), como se ha demostrado, en particular, en las investigaciones de D.A. Friedrichsberg y M.P. Sídorova, la diferencia entre el potencial electrocinético y el termodinámico puede estar relacionada con la hidratación («hinchamiento») de la superficie del cuerpo sólido y la formación de una capa parecida a gel de difícil deformación a la cual corresponde una parte de la caída del potencial [3]. La diferencia entre los potenciales φ_d y ζ puede también estar vinculada con la microrrugosidad de la superficie del sólido: con la existencia en ésta de peldaños de crecimiento, afloramientos de dislocaciones y de otros defectos (véase el capítulo IV).

De este modo, actualmente, existen teorías que describen la relación entre los potenciales φ_d y φ_0, pero no hay una teoría semejante para los potenciales ζ y φ_d. Al mismo tiempo, a diferencia de las magnitudes φ_0 y φ_d cuyos valores absolutos no se pueden medir experimentalmente, el potencial electrocinético es una magnitud susceptible de medirse de modo directo y puede servir (a la par del espesor de la atmósfera iónica) de importante característica del grado de desarrollo de la parte difusa de la doble capa. A continuación, sobre la base de la ecuación de Helmholtz — Smoluchowski, examinemos consecutivamente

los distintos tipos de los fenómenos electrocinéticos, prestando en este caso la atención a aquellas precisiones que es necesario introducir para tomar en consideración las particularidades geométricas de los sistemas reales.

§ 4. Propiedades eléctricas de los sistemas dispersos libres

La introducción de la fase dispersa en el medio de dispersión provoca la variación de sus propiedades eléctricas: la conductibilidad eléctrica y la constante dieléctrica, así como implica la aparición de nuevos efectos, los electrocinéticos, a saber, la electroforesis y, para los sistemas relativamente gruesos que precipitan en el campo de gravedad (o en el campo centrífugo), las corrientes y de los potenciales de sedimentación [4—6]. Analicemos consecutivamente estos efectos en los sistemas dispersos.

4.1. Electroforesis

La electroforesis, o sea, el movimiento de las partículas de la fase dispersa por acción del campo eléctrico exterior, transcurre en la mayoría de los casos en el líquido inmóvil; solamente cuando la electroforesis se observa en finos huelgos planos o en los tubos capilares (microelectroforesis), el movimiento de las partículas tiene lugar en el líquido que se desplaza debido a la electroósmosis. Si **unas partículas no electroconductoras** relativamente **grandes** se encuentran en la disolución de electrólito moderadamente diluida, la relación del radio de la partícula r al espesor de la atmósfera iónica δ es mucho mayor que la unidad: $r/\delta = \varkappa r \gg 1$. Como se ha señalado en el § 1 del capítulo dado, en este caso, el campo eléctrico exterior contornea las partículas también en la mayor parte de la superficie y paralelamente a ésta. Siendo así, la velocidad de movimiento de las partículas v_0, con una precisión suficiente, se caracteriza por la ecuación de Helmholtz — Smoluchowski en la forma:

$$v_0 = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta E}{\eta}. \qquad \text{(VII—28a)}$$

Durante la electroforesis de las **partículas electroconductoras** la corriente eléctrica puede pasar también a través de las propias partículas, lo que conducirá a la deformación considerable de la forma de las líneas de fuerza en la proximidad de las partículas (fig. VII—12). Sin embargo, por regla general, este fenómeno viene acompañado de efectos de polarización en las dobles capas junto a la superficie de las partículas (aparición de sobretensiones), y, como resultado, semejantes partículas, en especial, si éstas tienen dimensiones lo suficientemente pequeñas, pueden comportarse como no electroconductoras.

Por cuanto la doble capa eléctrica de una partícula grande en comparación con el espesor de la atmósfera iónica puede considerarse como plana, su movimiento está relacionado con la transferencia de la carga q_1' que es aproximadamente igual al producto del área del límite de deslizamiento $4\pi\,(r+\Delta)^2$ por la densidad superficial de la carga ρ_Δ en aquella parte de la doble capa que está separada por el límite de deslizamiento, es decir, por el plano donde el potencial $\varphi\,(x) = \zeta$. La magnitud ρ_Δ puede determinarse si en la expresión (VII—20) φ_d se sustituye por ζ, por consiguiente,

$$q_1' = 4\pi\,(r+\Delta)^2\sqrt{8\varepsilon\varepsilon_0 kTn_0}\,\mathrm{sh}\,\frac{ze\zeta}{2kT} \approx 4\pi r^2\varepsilon\varepsilon_0\varkappa\zeta. \qquad \text{(VII—29)}$$

Durante la electroforesis de partículas pequeñas rodeadas de una gruesa capa difusa de iones contrarios, cuando $r/\delta \ll 1$, este análisis deja de ser válido.

En este caso, la partícula coloidal resulta similar a un gran ion de cargas múltiples que se encuentra en un medio dieléctrico. La carga q_1'' de este ion considerado como condensador esférico está relacionada con el potencial de su superficie ζ por la relación, conocida de la electrostática:

$$q_1'' = 4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r\zeta. \qquad \text{(VII—29a)}$$

La fuerza eléctrica F_E que actúa sobre semejante partícula cargada por parte del campo eléctrico exterior con la tensión E es igual a

$$F_E = 4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r\zeta E. \qquad \text{(VII—30)}$$

Durante el movimiento de la partícula con la velocidad estacionaria v_0 la fuerza F_E se ve contrarrestada por la fuerza de resistencia viscosa F_η definida por la ecuación de Stokes (véase V—25):

$$F_\eta = 6\pi\eta r v_0. \qquad \text{(VII—31)}$$

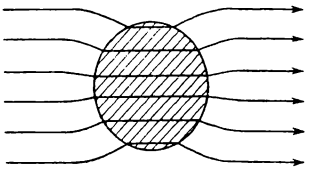


Fig. VII—12. Forma de las líneas de fuerza del campo exterior en el caso de partículas que conducen electricidad

Por consiguiente, la velocidad de electroforesis de las partículas para $r\varkappa \ll 1$ es igual a

$$v_0 = \frac{2}{3}\frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta E}{\eta} \qquad \text{(VII—32)}$$

La comparación de la expresión obtenida con la ecuación de Helmholtz — Smoluchowski (VII—28a) para la superficie plana demuestra que éstas se diferencian únicamente por el coeficiente numérico 2/3.

Henry demostró que para las partículas de cualquier forma, para cualquier relación de sus dimensiones y el espesor de la atmósfera iónica $\delta = 1/\varkappa$, la ecuación de Helmholtz — Smoluchowski puede escribirse en forma generalizada:

$$v_0 = k_1\frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta E}{\eta}, \qquad \text{(VII—32a)}$$

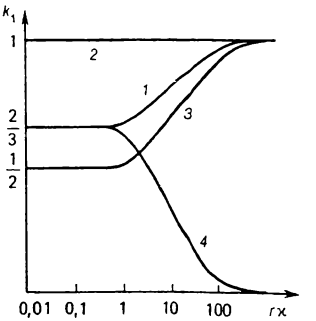


Fig. VII—13. Variación del coeficiente k_1 en función de la magnitud $r\varkappa$ para las partículas esféricas (curva *1*), partículas cilíndricas que no conducen electricidad dispuestas paralela (curva *2*) y perpendicularmente (curva *3*) al campo y partículas cilíndricas electroconductoras paralelas al campo (curva *4*)

donde el coeficiente numérico k_1 depende de la forma de la partícula y de la relación de su tomaño al espesor de la atmósfera iónica. Para las partículas esféricas el coeficiente k_1 varía desde $^2/_3$ hasta 1, al aumentar la magnitud $\varkappa r$ (fig. VII—13, curva *1*).

Para las partículas anisométricas las más esenciales son las dimensiones a lo largo del campo. Así, por ejemplo, si largas partículas cilíndricas (filamentos) están situadas paralelamente a la dirección de las líneas de fuerza del campo eléctrico exterior, entonces con el espesor de la atmósfera iónica debe compararse la longitud de las partículas l, y si éstas están situadas a través de las líneas de fuerza, el que debe compararse es su radio r. En el primer caso la longitud de las partículas, por regla general, es mucho mayor que el espesor de la atmósfera iónica, y el campo exterior resulta paralelo a la superficie de las partículas; debido a ello, también el coeficiente k_1 es igual a 1 para cualquier radio de las partícu-

las (véase la fig. VII—13, recta *2*). Para las partículas situadas perpendicularmente a las líneas de fuerza del campo, siendo pequeño el valor de $\varkappa r$, el coeficiente k_1 es iguala $^1/_2$, y cuando $\varkappa r$ son grandes, dicho coeficiente también se hace igual a 1 (véase la fig. VII—13, curva *3*). Si se trata de partículas electroconductoras grandes y de filamentos dispuestos a lo largo del campo, una influencia considerable la ejerce la corriente que fluye a través de las partículas, lo que conduce a la disminución del coeficiente k_1 (véase la fig. VII—13, curva *4*).

En las investigaciones ulteriores de una serie de autores (J. Overbeek, F. Booth, D. Henry, S. S. Dujin) se analizó la influencia de la deformación de la doble capa durante la superposición del campo eléctrico exterior (el efecto de relajación) en la velocidad del movimiento electroforético de las partículas; resultó, por ejemplo, que para los valores de $\varkappa r$ próximos a la unidad, en presencia de ion contrario de tres cargas, la deformación de la doble capa eléctrica provoca la disminución del coeficiente k_1 aproximadamente en un cuarto. Todas estas correcciones se deben tomar en consideración al determinar el potencial ζ por el método de electroforesis.

El producto de la velocidad electroforética del movimiento de las partículas v_0 por su número en la unidad de volumen n nos da el flujo de partículas de la fase dispersa j_1 bajo la acción del campo eléctrico con intensidad E:

$$j_1 = v_0 n = k_1 \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \zeta n}{\eta} E. \qquad \text{(VII—33)}$$

Más tarde, esta expresión junto con la relación de reciprocidad de Onsager se utilizará para la deducción de la ecuación fundamental de la teoría sobre la corriente de sedimentación.

La división de los iones contrarios que rodean la partícula en dos partes: una que se encuentra dentro del límite de deslizamiento y se mueve conjuntamente con la partícula, y otra que se «desprende» bajo la acción del campo exterior desde la superficie de la partícula, nos da fundamento para escribir una especie de «fórmulas químicas» que reflejan la estructura de las partículas rodeads de doble capa. Semejantes formaciones que llevan el nombre de *micelas de soles hidrófobos* incluyen **un agregado** (por ejemplo, m moléculas de AgI) el cual, junto con la capa de iones determinadores del potencial por ejemplo, $n\mathrm{Ag}^+$), forma **el núcleo**, y, junto con la parte de los iones contrarios comprendidos en el interior del límite de dislizamiento $(n - x)\ \mathrm{NO}_3^-$, forma **la partícula**; la parte exterior de **la micela** la forman aquellos iones contrarios (x iones de NO_3^-) que no se trasladan junto con la partícula en el curso de la electroforesis:

$$\underbrace{\underbrace{\{\overbrace{m[\mathrm{AgI}]}^{\text{agregado}}n\mathrm{Ag}^+}_{\text{núcleo}}(n-x)\mathrm{NO}_3^-\}}_{\text{partícula}}x\mathrm{NO}_3^-\text{: micela.}$$

A la par de partículas inorgánicas de la fase dispersa a la electroforesis pueden someterse también **macromoléculas cargadas** (y sus agregados), en particular, moléculas proteínicas. En este caso, en dependencia de la composición del medio y, en primer lugar, de su pH, la magnitud de la carga, así como su signo pueden ser distintos (lo mismo se refiere también a la serie de soles inogránicos: por ejemplo, de hidróxidos anfóteros). La carga, a su vez, influye en la forma de la macromolécula. Si la macromolécula forma una especie de «ovillo poroso» en que la distancia entre los iones es conmensurable con el espesor de la atmósfera iónica, el movimiento de la macromolécula puede acompañarse de «infiltración» del medio de dispersión a través de ésta. Las macromoléculas (y sus agr

gados) que forman glóbulos compactos se asemejan plenamente por sus propiedades electroforéticas a las partículas coloidales «ordinarias».

Actualmente, se ha elaborado un número considerable de métodos de estudio de la electroforesis y de la determinación, con su ayuda, del potencial electrocinético; se trata de los siguientes métodos: el método de estudio directo del movimiento del límite entre el sistema disperso y el medio de dispersión libre bajo la acción de la diferencia de potencial externa (el método de *límite móvil*), el método de *microelectroforesis*, o sea, la observación, valiéndose de microscopio o de ultramicroscopio, del desplazamiento de las partículas individuales, *la electroforesis en los geles*, *la electroforesis en papel*, etc. Estos métodos descritos detalladamente en los libros de prácticas de química coloidal se aplican ampliamente para el estudio de la electroforesis tanto de sistemas dispersos formados por sustancias de baja masa molecular, como de dispersiones de compuestos macromoleculares, sobre todo, de origen natural. Los métodos de electroforesis dan la posibilidad de analizar y separar mezclas de proteínas, circunstancia que se aprovecha con eficacia en el trabajo de investigación y en la práctica terapéutica y diagnóstica [7].

La utilización de los métodos de electroforesis permite aplicar a la superficie de los electrodos (tanto de los cátodos, como de los ánodos) diferentes **recubrimientos electroforéticos**. Este método resulta más económico que la electrólisis y, además, ofrece la posibilidad de aplicar recubrimientos de composición compleja, como asimismo de realizar la sedimentación en los medios no acuosos. Esta última circunstancia se utiliza, por ejemplo, en los casos en que la electrólisis en agua es inadmisible debido a la saturación del material del cátodo por el hidrógeno que se libera durante la electrólisis (la «hidrogenación» que conduce al aumento de la fragilidad de algunos metales). En particular, por el método de electroforesis se aplican los recubrimientos de óxidos de metales a la superficie de los cátodos en las lámparas de radio.

4.2. Conductibilidad eléctrica y propiedades dieléctricas de los sistemas dispersos libres

El cambio de la conductibilidad eléctrica de un medio de dispersión al introducir en éste partículas de la fase dispersa puede estar relacionado con dos circunstancias: 1) con la sustitución de una parte del volumen del medio por partículas de conductibilidad distinta y 2) con la incorporación de las propias partículas a la transferencia eléctrica a costa de su movimiento en el campo eléctrico exterior (electroforesis). El primer efecto en los sistemas dispersos libres (por regla general, diluidos) es, de ordinario, pequeño; además, para las partículas con alta conductibilidad (por ejemplo, metálicas), debido a los efectos de polarización en la superficie de las partículas, en el medio acuoso, habitualmente, no tiene lugar un crecimiento notable de la conductibilidad eléctrica a costa del flujo de la corriente eléctrica por las propias partículas.

La aportación del movimiento electroforético de las partículas de la fase dispersa a la conductibilidad eléctrica λ_V del sistema disperso puede tomarse en consideración introduciendo un sumando proporcional a la concentración de las partículas n:

$$\lambda_V = \lambda_0 + q_1 n \frac{v_0}{E}, \qquad \text{(VII—34)}$$

aquí λ_V y λ_0 representan la conductibilidad eléctrica específica del sistema disperso en su conjunto y del medio de dispersión, respectivamente; v_0 es la velocidad del movimiento de las partículas; la relación v_0/E, *la movilidad de las partículas*, y q_1, la carga eficaz relacionada con el desprendimiento de la partí-

cula desde la parte de la capa difusa de los iones contrarios. Suponiendo que este desprendimiento tiene lugar por el límite de deslizamiento y utilizando las relaciones (VII—29a) y (VII—32) para las partículas esféricas pequeñas en comparación con $1/\varkappa$, se puede escribir:

$$\lambda_V = \lambda_0 + \frac{8\pi}{3} \frac{\varepsilon^2 \varepsilon_0^2 r \zeta^2}{\eta} n. \qquad \text{(VII—34a)}$$

Respectivamente, para $r\varkappa \gg 1$, a partir de (VII —28a) y (VII —29), hallamos:

$$\lambda_V = \lambda_0 + 4\pi \frac{\varepsilon^2 \varepsilon_0^2 r^2 \varkappa \zeta^2}{\eta} n. \qquad \text{(VII—34b)}$$

Las investigaciones experimentales demuestran que los valores de la conductibilidad eléctrica específica del sistema disperso dependen de la frecuencia del campo exterior. Semejante dispersión de la conductibilidad eléctrica está relacionada con la variación del carácter de los efectos de polarización en altas frecuencias y fue sometida a un análisis detallado por Dujin y col.

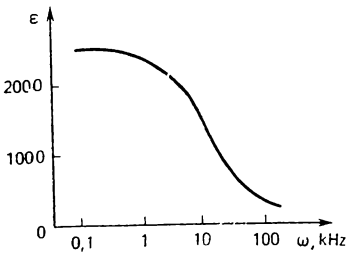


Fig. VII—14. Variación de la constante dieléctrica de los soles y de las emulsiones en función de la frecuencia del campo eléctrico exterior [5]

La presencia de las partículas de la fase dispersa puede ejercer una influencia considerable en **la constante dieléctrica** del sistema disperso. En algunos casos, por ejemplo, en las emulsiones inversas no coaguladas (no floculadas) (véase el § 3 del capítulo X), la constante dieléctrica del sistema viene ligada a la fracción en volumen de las gotas en la emulsión V_{rel} mediante la siguiente relación propuesta por D. Bruggeman:

$$\varepsilon_V = \frac{\varepsilon}{(1 - V_{rel})^2}, \qquad \text{(VII—35)}$$

donde ε es la constante dieléctrica del medio de dispersión. Dujin demostró que la floculación (coagulación) de las gotas de emulsión provoca el incremento de la constante dieléctrica; en este caso, la magnitud V_{rel} resulta igual a la fracción en volumen de los flóculos en su totalidad (incluyendo también el medio de dispersión que entra en éstos [5]).

Efectos fuertes del crecimiento brusco de la constante dieléctrica se observan siendo determinadas frecuencias en los sistemas dispersos directos: soles y emulsiones en que las partículas están rodeadas de doble capa fuertemente desarrollada. Los valores insólitamente altos de la constante dieléctrica característicos para los sistemas de este tipo (fig. VII—14) están relacionados con el movimiento de la partícula como carga de gran magnitud respecto a la atmósfera iónica que la rodea. Para altas frecuencias del campo exterior ω este movimiento es imposible, y la constante dieléctrica toma los valores ordinarios. La observación de la dispersión de la constante dieléctrica (dielectrometría) es uno de los métodos eficaces de estudio de los sistemas dispersos.

4.3. Corrientes y potenciales de sedimentación; efecto de suspensión

La relación de reciprocidad de Onsager que hemos examinado permite pasar desde la expresión (VII—33) para el flujo de partículas coloidales j_1 bajo acción del campo eléctrico con intensidad E hacia la densidad de la corriente eléc

trica I que se engendra durante el movimiento de las partículas bajo la acción de la fuerza externa. Si consideramos como fuerza externa la fuerza de gravedad $F_1 = {}^4/_3\pi r^3 (\rho - \rho_0)\, g$ (donde ρ y ρ_0 son las densidades de la sustancia de la partícula y del medio de dispersión, respectivamente; r es el radio de las partículas, y g, la aceleración de la gravedad), se puede escribir:

$$j_1 = \alpha_{12} E = k_1 \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \zeta n}{\eta} E$$

y

$$I = \alpha_{21} F_1.$$

Igualando, de acuerdo con la relación de reciprocidad de Onsager, los coeficientes fenomenológicos referentes a los flujos cruzados y a las fuerzas, $\alpha_{12} = \alpha_{21}$ (con la dimensión $kg^{-1/2}\, m^{-3/2}$), obtenemos la expresión para la densidad de la corriente de sedimentación de las partículas de radio r cuando su concentración es n:

$$I = k_1 \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \zeta n}{\eta} \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0)\, g. \qquad \text{(VII—36)}$$

La aparición de la corriente debida al movimiento de las partículas provoca el surgimiento del campo eléctrico y, en correspondencia, de la corriente eléctrica de dirección opuesta; la magnitud de esta corriente (que va al encuentro) viene determinada por la conductibilidad eléctrica λ_V y la intensidad del campo E. La expresión total para la densidad de la corriente en el sistema será:

$$I = \alpha_{21} F_1 + \lambda_V E.$$

A partir de la condición del carácter estacionario, o sea, la compensación de las corrientes eléctricas que van al encuentro ($I = 0$), obtenemos la expresión para el valor máximo de E:

$$E = -\frac{\alpha_{21}}{\lambda_V} F_1.$$

Por consiguiente, la intensidad del campo que se engendra durante la sedimentación de las partículas (potencial de sedimentación por unidad de altura de la columna) constituye:

$$E_{sed} = -k_1 \frac{\varepsilon\varepsilon_0 \zeta n}{\eta \lambda_V} \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0)\, g. \qquad \text{(VII—37)}$$

Si el tamaño de las partículas es pequeño en comparación con $1/\varkappa$ ($r\varkappa \ll 1$), entonces el coeficiente k_1 es igual a 2/3, y la conductibilidad eléctrica específica se describe por la relación (VII—34a), y para la intensidad del campo durante la sedimentación es válida la relación

$$E_{sed} = -\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 n m' g}{(3\lambda_0 \eta + 8\pi\varepsilon^2\varepsilon_0^2 r \zeta^2 n)} \qquad \text{(VII—37a)}$$

(m' es la masa de las partículas teniendo en cuenta la corrección de Arquímedes). Este caso es especialmente característico para los sistemas de aerosoles. En el capítulo X se examina el papel perteneciente al potencial de sedimentación en el engendramiento de la tensión eléctrica durante la sedimentación de los aerosoles.

Otra particularidad relacionada con la función de las capas difusas de iones durante la sedimentación de las partículas de la fase dispersa es la aparición del llamado *efecto de suspensión* condicionado por la diferencia existente entre la composición del medio de dispersión lejos de las partículas y en la capa difu-

sa. Durante la sedimentación tiene lugar la concentración de la fase dispersa en una parte del sistema: abajo, con la densidad de las partículas mayor que la del medio, y arriba, para las partículas menos densas. En este caso, las partículas resultan encontrarse a distancias conmensurables con el espesor de la atmósfera iónica, de modo que en el precipitado (o, respectivamente, en el «decantado») la parte principal del medio de dispersión la constituyen las capas difusas de iones. Este hecho implica la diferencia de las composiciones medias del medio de dispersión en las distintas partes del sistema; en particular, si la capa difusa contiene un exceso de iones H^+ u OH^-, entonces, el medio de dispersión tiene diferentes valores medios de pH en el precipitado y por encima de éste. La captura de los iones durante la sedimentación de los precipitados se opera en los procesos geológicos, por ejemplo, con este fenómeno puede estar relacionada la formación de algunos yacimientos.

§ 5. Particularidades de las propiedades eléctricas y de filtración de los sistemas dispersos ligados (diagramas y membranas porosos)

En los sistemas dispersos ligados en los cuales las partículas de la fase dispersa están ligadas en una estructura espacial, la existencia de las cargas en la superficie de las partículas y de las capas difusas de iones provoca una serie de particularidades en las propiedades eléctricas y de las características de filtración, es decir, de las leyes generales de los procesos de intercambio de masas relacionados con la difusión de los componentes a través de tales sistemas o con la infiltración de la fase líquida a través de éstos. Aquí el mayor interés lo representan las particularidades de la manifestación de la electroósmosis y de la ósmosis inversa, las leyes generales de la ultrafiltración, la aparición de los potenciales y de las corrientes de flujo, así como algunas otras propiedades de las cuales hablaremos más tarde.

5.1. Características de filtración de los sistemas dispersos ligados

Los fenómenos examinados aquí pueden referirse a los «directos», o sea, a aquellos en los cuales la naturaleza de las fuerzas motrices y de los flujos que éstas provocan es una misma. Por cuanto en la absoluta mayoría de los casos los sistemas dispersos ligados son, simultáneamente, concentrados, resulta que el factor geométrico de por sí —la sustitución de una parte considerable del medio de dispersión por la fase dispersa— produce un cambio sustancial de la permeabilidad del sistema; al mismo tiempo, en un amplio diapasón de condiciones, para estos sistemas se observa el carácter lineal de las dependencias entre los flujos j_i y las fuerzas actuantes F_i.

Así, por ejemplo, la velocidad de filtración del líquido es proporcional a la diferencia de presión Δp. Habitualmente, se analiza la filtración a través del cubo con arista unidad a un lado del cual se aplica la presión excesiva Δp (fig. VII—15). Como velocidad específica de filtración Q_f se entiende el volumen de líquido que se infiltró a través de este cubo y sale desde su lado opuesto en una unidad de tiempo. De conformidad con la ecuación de Darcy se puede escribir:

$$Q_f = \alpha_f \Delta p, \qquad \text{(VII—38)}$$

donde la magnitud α se denomina *coeficiente de filtración* y se mide, habitualmente, en unidades darcy. Darcy es una unidad práctica de medición del coe-

ficiente de permeabilidad; corresponde al caudal (en cm^3/s) de líquido que tiene la viscosidad igual a 1 centipoise y se filtra a través de la sección transversal de área de 1 cm^2, siendo el gradiente de presión igual a 1 (kgf/cm^2)/cm. Por ejemplo, el coeficiente de permeabilidad (en unidades darcy constituye para la grava desde 500 hasta 5000; para las rocas débilmente fisuradas y sedimentarias, desde 0,1 hasta 1,0, y para las arcillas, menos de 0,01.

La investigación de la filtración puede formar la base del análisis de dispersión, o sea, la determinación de las dimensiones de las partículas de la fase dispersa y de los canales entre éstas que llena el medio. Examinemos las vías posibles de este análisis. Supongamos que a una unidad de área del sistema disperso ligado corresponden n_s canales (poros) con el radio medio r, a través de los cuales, precisamente, se realiza la infiltración del líquido. El volumen total de estos canales V_p es una unidad de volumen del sistema (un cubo con arista unidad) constituye:

$$V_p = \pi r^2 n_s \beta, \qquad \text{(VII—39)}$$

donde β es un coeficiente que toma en consideración la sinuosidad de los canales y que para la mayoría de los sistemas reales no supera varias unidades.

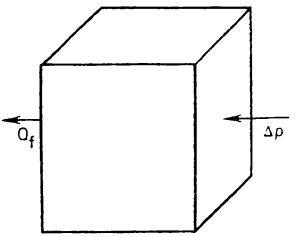


Fig. VII—15. Esquema para analizar la filtración

La magnitud V_p introducida de esta forma es la porosidad del sistema Π, es decir, la relación entre el volumen de los poros y el del sistema (véase capítulo XI); dicha magnitud puede hallarse experimentalmente. La velocidad de filtración del líquido a través de este sistema es igual al producto del número de canales n_s por la permeabilidad de un canal (de conformidad con Poiseulle), es decir, constituye:

$$Q_f = n_s \frac{\pi r^4}{8\eta\beta} \Delta p = \alpha_f \Delta p. \qquad \text{(VII—38a)}$$

Al comparar (VII—39) y (VII—38a) , obtenemos la expresión para el radio de los canales r mediante las magnitudes V_p y Q_f que se hallan experimentalmente:

$$r = \sqrt{\frac{8\eta\beta^2 Q_f}{\Delta p V_p}}. \qquad \text{(VII—40)}$$

Al sustituir la expresión obtenida (VII—40) en la (VII—39), hallamos:

$$n_s^{-1/2} = \sqrt{\frac{8\pi\eta\beta^3 Q_f}{\Delta p V_p^2}}; \qquad \text{(VII—41)}$$

esta magnitud $n_s^{-1/2}$ es proporcional al tamaño de las partículas de la fase dispersa. B. V. Deriaguin, basándose en el análisis de la filtración de los gases a través de un diafragma poroso (por ejemplo, una capa de polvo) y teniendo en cuenta el régimen del flujo, elaboró el método para determinar la superficie específica de los sólidos, un método que encontró amplia aplicación en la práctica.

Si la infiltración del líquido se realiza a través de canales capilares cuyo espesor es próximo al de la atmósfera iónica o es menor que el de ésta, entonces (además de la aparición de los potenciales y corrientes de flujo que se examinan más tarde) tiene lugar también **el cambio de la composición del medio de dispersión**. En efecto, por cuanto en los canales finos se rebaja la concentración de los

coiones, la transferencia de estos últimos a través de semejantes canales se ve dificultada sustancialmente. Debido a la tendencia del sistema a restablecer la electroneutralidad del líquido que fluye, también los iones contrarios se retienen por estas membranas de poros finos. Como resultado, tiene lugar la liberación del medio de dispersión, eliminándose de éste los electrólitos, lo que permite utilizar este proceso llamado *ósmosis inversa* para desalar los líquidos y purificarlos de impurezas nocivas, por ejemplo, de las sales de metales pesados [8]. Con el fin de llevar a cabo el proceso a velocidades lo suficientemente grandes es necesario aplicar a las membranas diferencias de presión muy grandes, circunstancia que plantea altos requerimientos en cuanto a su resistencia mecánica.

El efecto de ósmosis inversa tiene lugar (y en una medida grande) durante la ultrafiltración de los soles: la separación del medio de dispersión en un filtro de poros finos bajo presión; como resultado, el ultrafiltrado puede distinguirse considerablemente por su composición del medio de dispersión inicial.

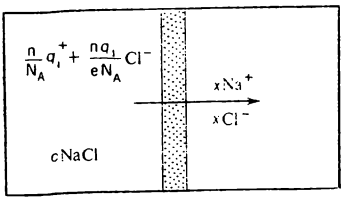


Fig. VII—16. Transferencia del electrólito a través de la membrana

Otra particularidad característica de los procesos de intercambio de masas cuando se utilizan membranas es la aparición del llamado **equilibrio de Donnan**. Este se pone de manifiesto cuando la membrana de poros finos penetrables tan sólo para los iones, y no para las partículas coloidales (membrana semipermeable, por ejemplo, película de colodión) separa el sistema coloidal o la disolución de polielectrólito y el medio de dispersión puro. En estas condiciones porción de iones pasa a través de la mebrana al medio de dispersión; al cambiar múltiples veces el medio de dispresión detrás de la membrana, es posible purificar el sistema disperso eliminando de éste las impurezas de electrólitos. Este método de depuración de los sistemas dispersos y de las disoluciones de sustancias macromoleculares eliminándoles los electrólitos recibió el nombre de *diálisis*.

Analicemos qué sucede durante el contacto (efectuado a través de una membrana semipermeable) de una unidad de volumen del sistema disperso que contiene n partículas coloidales cargadas (n/N_A moles de partículas) y c moles de electrólito, por ejemplo NaCl[1]), con una unidad de volumen del medio de dispersión puro (fig. VII—16). Si la carga eficaz de la partícula es igual a q_1 (para mayor precisión supongamos que $q_1 > 0$), las capas difusas de iones contrarios en el sistema contienen $q_1 n/eN_A$ moles de aniones (para simplificar, también iones Cl^-).

Como condición de equilibrio en el sistema próximo a la disolución ideal interviene la constancia del producto de las concentraciones de los iones (capaces de atravesar la membrana) por ambos lados de la membrana [2]). Para alcanzar semejante equilibrio x moles de NaCl deben difundir a través de la membrana al medio de dispersión puro. Por consiguiente, el valor de x se determina por la condición:

$$\left(c + \frac{q_1 n}{eN_A} - x\right)(c - x) = x^2,$$

---

[1]) La concentración c corresponde a los valores en el volumen de la disolución, es decir, a las distancias R que superan considerablemente el espesor de la parte difusa de la doble capa $\delta = 1/\varkappa$: $R \gg \delta = 1/\varkappa$.

[2]) Para las disoluciones concentradas de electrólitos es necesario tomar en consideración los coeficientes de actividad de los iones.

de donde

$$x = \frac{c + \frac{q_1 n}{eN_A}}{2c + \frac{q_1 n}{eN_A}} c. \qquad \text{(VII—42)}$$

Para la concentración pequeña del electrólito, la alta concentración de las partículas coloidales y un gran valor de su carga eficaz, es decir, cuando $c \ll q_1 n/eN_A$, la magnitud x es próxima a la concentración inicial c del electrólito. En otras palabras, prácticamente todo el electrólito debe pasar en estas condiciones al medio de dispersión puro. Esto significa que para las capas difusas de iones muy desarrolladas y la disposición de las partículas lo suficientemente densa, cuando las atmósferas iónicas de las partículas están en contacto, los coiones (en el caso dado, Na^+) prácticamente por completo se eliminan del sistema a través de la membrana semipermeable, pasando al medio de dispersión puro (arrastrando en pos suyo, como se entiende, también un número equivalente de iones de signo opuesto). En correspondencia, si el sistema coloidal concentrado, a través de la membrana semipermeable, entra en contacto con la disolución de electrólito, entonces, al observarse la condición $c \ll q_1 n/eN_A$, el electrólito no pasará al sistema disperso. Estos fenómenos que se observan también para las disoluciones de polielectrólitos y proteínas (para los cuales las membranas son impermeables) son de mucha importancia durante el funcionamiento de las células de los vegetales y animales.

En el caso contrario, cuando $c \gg q_1 n/eN_A$, la magnitud x, de conformidad con la expresión (VII—42) es igual, aproximadamente, a la mitad de la concentración: $x \approx c/2$, es decir, la difusión acarrea el establecimiento de concentraciones iguales del electrólito en ambas partes del sistema: en el sistema disperso y en el disolvente inicialmente puro. Un análisis más preciso[1]) demuestra que en este caso la magnitud x es igual a

$$x = \frac{c}{2} + \frac{1}{4} \frac{q_1 n}{eN_A}. \qquad \text{(VII—42a)}$$

Al calcular las concentraciones de equilibrio totales de las partículas y de los iones en ambas partes del sistema, obtenemos para el sistema coloidal

$$n + \frac{q_1}{e} n + 2N_A (c - x) = n + cN_A + \frac{1}{2} \frac{q_1}{e} n,$$

y para el medio de dispersión

$$2N_A x = cN_A + \frac{1}{2} \frac{q_1}{e} n.$$

La diferencia de estas magnitudes que determina la presión osmótica es igual a n. Esto significa que la presión osmótica parece como si fuese debida únicamente a las partículas que no pueden pasar a través de la membrana, mientras que los iones que atraviesan libremente la membrana no hacen aportación a dicha presión.

---

[1]) Para obtener la expresión (VII—42) multipliquemos y dividamos (VII—42) por $2c - (q_1 n/eN_A)$ y despreciemos los sumandos cuadráticos por la pequeña magnitud $q_1 n/eN_A$. Esto nos da:

$$x = \frac{\left(2c^2 + c \frac{q_1 n}{eN_A}\right) c}{4c^2} = \frac{c}{2} + \frac{q_1 n}{4eN_A}.$$

5.2. Conductibilidad eléctrica de los diafragmas y las membranas

Una serie de peculiaridades se observa en los sistemas dispersos ligados también durante otro fenómeno de transporte: durante el flujo de corriente eléctrica bajo la acción de la diferencia de potencial aplicada desde el exterior. Igual que antes, consideremos el sistema disperso como un cubo de volumen unitario a cuyos dos lados se aplica la diferencia de potencial $\Delta\Psi$; se mide la corriente eléctrica I que fluye a través del sistema. Como modelo de un sistema disperso de este tipo se puede elegir un número grande de canales (tubos capilares) curvados de anchura variable que confluyen uno con otro y, después, vuelven a ramificarse; un sistema particularmente ordenado de estos canales conductores de electricidad se crea en las espumas y en las emulsiones directas altamente concentradas (véase la fig. X—2). Si el radio de los canales es mucho mayor que el espesor de la atmósfera iónica, entonces, la principal diferencia entre la conductibilidad eléctrica específica de tal sistema λ_V y la conductibilidad eléctrica del medio de dispersión λ_0 está relacionada tan sólo con el factor puramente geométrico: disminución de la sección eficaz de los conductores por los cuales fluye la corriente y cierto aumento de su longitud a costa de la sinuosidad de los canales. La determinación de la conductibilidad eléctrica da la posibilidad de evaluar el contenido en volumen de la fase dispersa V_{rel} de la emulsión o, para las espumas, la magnitud inversa, la multiplicidad K (véase el § 2 del capítulo X):

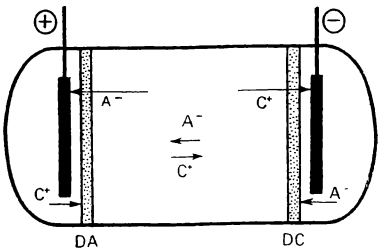


Fig. VII—17. Desalazón del agua durante la electrodiálisis con diafragmas ionoselectivos

$$\lambda_V = kV_{rel}\lambda_0, \qquad \text{(VII—43)}$$

donde el coeficiente numérico k que toma en consideración la geometría de los canales toma, de ordinario, el valor próximo a 0,33 [9].

Nuevas particularidades interesantes en el paso de la corriente eléctrica se observan cuando el ancho de los canales es conmensurable con el espesor de la atmósfera iónica δ-$1/\varkappa$. Recordemos que las zonas de la capa difusa cerca de la superficie están enriquecidas en iones contrarios y empobrecidas en coiones, por consiguiente, la conductibilidad eléctrica en este caso se debe, preferentemente, al movimiento de los iones de un mismo signo: tiene lugar la *variación de los números de transferencia*, es decir, la de la parte de la corriente transferida por uno u otro ion. Los diafragmas cuya conductibilidad está relacionada, por excelencia, con el movimiento de un tipo de iones, llevan el nombre de *ionoselectivos*, con la particularidad de que si la capa difusa viene enriquecida en cationes se denominan **cationíticos**, y si en la composición de la capa difusa entran, en su mayoría, los aniones estos diafragmas se llaman **anioníticos** (para los diafragmas cationíticos las superficies de la fase sólida están cargadas negativa, y para los anioníticos, positivamente).

La aplicación más importante de estos diafragmas ionoselectivos está relacionada con la desalazón del agua y de las disoluciones coloidales. Si el espacio en el recipiente lleno de disolución de sal está dividido en tres partes por los diafragmas anionítico (fig. VII—17, a la izquierda) y cationítico (a la derecha), entonces, al disponer en el compartimiento izquierdo el ánodo, y en el derecho,

el cátodo, y hacer pasar la corriente eléctrica, es posible eliminar los iones a partir de la disolución en la parte central. En efecto, los cationes contenidos en la parte central pasarán a través del diafragma cationítico a la parte derecha del recipiente, en tanto que el diafragma anionítico no dará la oportunidad a los cationes de entrar en la parte central a partir de la parte izquierda. De modo análogo, los aniones migrarán a través del diafragma anionítico hacia el ánodo, sin poder pasar al compartimiento central a partir del espacio catódico. Este esquema permite depurar las disoluciones coloidales y desalar el agua sin utilizar agua pura, lo que es necesario durante la diálisis o electrodiálisis a través de diafragmas no selectivos.

Otra particularidad de la conductibilidad eléctrica de los diafragmas con tubos capilares de pequeño espesor está relacionada con la **concentración total elevada** de los iones en la capa difusa. En efecto, el exceso de los iones contrarios es mayor que la insuficiencia de los coiones, y la concentración total de los iones que determina la conductibilidad eléctrica específica de la disolución de conformidad con (VII—14) es igual a

$$n^{(+)} + n^{(-)} = n_0 \left\{ \exp\left[-\frac{ze\varphi(x)}{kT} \right] + \exp\left[\frac{ze\varphi(x)}{kT} \right] \right\} = 2n_0 \mathrm{ch}\left[\frac{ze\varphi(x)}{kT} \right]. \quad \text{(VII—44)}$$

Esta magnitud es mayor que la concentración total $2n_0$ de los iones en la disolución ($\mathrm{ch}\, y > 1$). Por ejemplo, si la concentración de los iones contrarios aumentó dos veces, entonces, la concentración de los coiones disminuiría dos veces ($e^{-y} = 1/e^{y}$), y la concentración total será igual a $2n_0 + 0{,}5n_0 = 2{,}5n_0$ en comparación con $2n_0$ existente en el volumen. La concentración de los iones contrarios provoca el crecimiento de la conductibilidad eléctrica en los canales capilares finos, y este crecimiento puede ser tan fuerte que, al colocar el diafragma en la disolución, la corriente, lejos de disminuir incluso incrementa en cierto grado. Este fenómeno de «*superconductividad capilar*» fue investigado por I. I. Zhúkov y D. A. Friedrichsberg en la Universidad Estatal de Leningrado.

La conductibilidad eléctrica específica media del líquido en los canales capilares finos puede anotarse en la siguiente forma:

$$\bar{\lambda}_V = \lambda_0 \frac{s_1}{V_1} \lambda_s, \quad \text{(VII—45)}$$

aquí V_1 es el volumen, y s_1 la superficie de una unidad de longitud del canal capilar (para los tubos cilíndricos $s_1/V_1 = 2/r$). La magnitud λ_s que tiene en cuenta la elevada conductibilidad eléctrica de la capa difusa lleva el nombre de conductancia superficial específica (en siemens S). Los valores de λ_s son próximos, de ordinario, a 10^{-9} S.

5.3. Fenómenos electrocinéticos en diafragmas y membranas porosos

Si a dos lados de un diafragma poroso que separa dos volúmenes de líquido se aplica la diferencia de potencial, entonces, a la par del flujo de corriente eléctrica, aparece la transferencia electroosmótica del líquido a través del diafragma. Por cuanto el material del diafragma no conduce electricidad, las líneas de fuerza del campo eléctrico exterior siguen exactamente el curso de los canales capilares del diafragma (véase la fig. VII—9); ésta es la razón de que durante la electroósmosis, por regla general, debe observarse la condición del paralelismo del campo exterior a la superficie de la fase sólida. Dicha circunstancia permite utilizar para la descripción de la velocidad de electroósmosis la ecuación de Helmholtz — Smoluchowski en forma de (VII—28). En los tubos capilares lo

suficientemente anchos en comparación con el espesor de la atmósfera iónica, todo el líquido, prácticamente, a excepción de una pequeña parte de éste que está en contacto directo con la pared, se mueve a velocidad v_0 definida por la ecuación de Helmholtz — Smoluchowski (fig. VII—18, *a*). El volumen total Q_E del líquido que se infiltra por un segundo a través de una unidad de área de diafragma poroso se caracteriza, en este caso, por la expresión de la forma

$$Q_E = v_0 S_1 = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0 S_1 \zeta}{\eta} \frac{\Psi_1 - \Psi_2}{\beta} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 S_1 \zeta}{\eta\beta} (\Psi_2 - \Psi_1) \qquad \text{(VII—46)}$$

donde S_1 es la sección total de todos los canales capilares en una unidad de área de la sección del diafragma, y la intensidad del campo $E = -\operatorname{grad} \Psi$ que entra en la expresión (VII—28) viene sustituida por la relación de la diferencia de potencial delante y detrás del diafragma $\Psi_1 - \Psi_2$ a la verdadera longitud de los canales capilares en el diafragma de espesor unitario β (el coeficiente β toma en consideración la sinuosidad de los canales capilares del diafragma). Para los canales capilares más finos en los cuales ocurre un solapado parcial de las capas difusas de iones la velocidad media del flujo de líquido debe ser, hablando en general, inferior al valor vaticinado por la relación de Helmholtz — Smoluchowski (véase la fig. VII—18, *b*); sin embargo, habitualmente, esta desviación se desprecia.

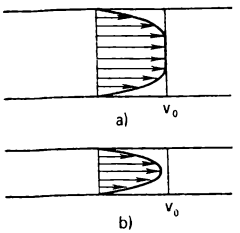


Fig. VII—18. Distribuciones de la velocidad de movimiento de las capas de líquido en los tubos capilares gruesos (*a*) y finos (*b*)

La relación (VII—46) en forma aducida no puede utilizarse para la determinación del potencial electrocinético (potencial zeta) por la velocidad de la electroósmosis a través de un diafragma poroso real, por cuanto en la misma entran las magnitudes S_1 y β que no se determinan directamente. Por esta causa de ordinario, simultáneamente con la medición de la velocidad de transferencia electroosmótica del líquido se mide también la corriente eléctrica que pasa a través del diafragma bajo la acción de la diferencia de potencial aplicada. Si se admite que la conductibilidad eléctrica de la disolución en los canales de la membrana coincide con la conductibilidad eléctrica volumétrica del medio de dispersión λ_0, se puede escribir:

$$I_1 = \lambda_0 S_1 \frac{\Psi_1 - \Psi_2}{\beta}; \qquad \text{(VII—47)}$$

aquí I_1 es la corriente que corresponde a una unidad de área del diafragma. En este caso la expresión (VII—46) toma la siguiente forma:

$$Q_E = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0 \zeta I_1}{\eta\lambda_0}, \qquad \text{(VII—48)}$$

lo que permite, basándose en la velocidad de electroósmosis y en la corriente a través del diafragma, determinar la magnitud del potencial electrocinético (potencial zeta).

Sin embargo, la condición adoptada de igualdad de la conductibilidad eléctrica del medio en los canales capilares y de la conductibilidad eléctrica volumétrica es válida tan sólo para los canales capilares cuyo radio supera considerablemente el radio de la atmósfera iónica; para los canales capilares más finos es necesario tener en cuenta la conductancia superficial λ_s, introduciendo en

la expresión (VII—46) en lugar de la magnitud λ_0 la $\bar{\lambda}_V$ definida por la relación (VII—45). Por consiguiente

$$I_1 = \left(\lambda_0 + \frac{s_1}{V_1}\lambda_s\right) S_1 \frac{\Psi_1 - \Psi_2}{\beta}, \qquad \text{(VII—47a)}$$

$$Q_E = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta I_1}{\eta\left(\lambda_0 + \frac{s_1}{V_1}\lambda_s\right)}. \qquad \text{(VII—48a)}$$

Para determinar el potencial electrocinético por la velocidad de la electroósmosis en estos sistemas se halla la magnitud S_1/β que entra en la expresión (VII—46); esta última magnitud se halla por la conductibilidad eléctrica de la membrana colocada en la disolución **concentrada** de electrólito, cuando el radio de los canales capilares resulta mucho mayor que el espesor de la atmósfera iónica $1/\varkappa$. Si se conoce el valor de S_1/β, es posible, de acuerdo con la expresión (VII—46), determinar el potencial ζ también en la disolución diluida y, luego, valiéndose de las relaciones (VII—48) y (VII—48a), hallar los valores de Q_E y de λ_s, respectivamente.

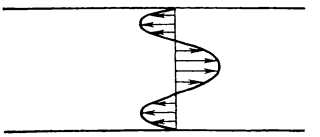


Fig. VII—19. Distribución de la velocidad de movimiento del líquido en un tubo capilar durante el ascenso electroosmótico

Si la transferencia electroosmótica del líquido conduce a la aparición de una diferencia entre los niveles del líquido por ambos lados del diafragma, entonces, bajo la acción del salto de presiones[1] Δp que se crea, se produce la contracorriente del líquido (fig. VII—19) hasta que se establezca el equilibrio dinámico y el valor estacionario —que le corresponde— del ascenso electroosmótico. Con el fin de obtener la expresión para el ascenso electroosmótico H_E escribiremos en su totalidad la relación del flujo de líquido con ambas fuerzas en acción: la diferencia de potencial eléctrico y la diferencia de presión

$$Q = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta S_1}{\eta\beta}(\Psi_1 - \Psi_2) + \alpha_f \Delta p.$$

Haciendo uso de la condición del carácter estacionario $Q = 0$, obtenemos

$$\Delta p = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta S_1}{\eta\beta}\,\frac{(\Psi_1 - \Psi_2)}{\alpha_f}; \qquad \text{(VII—49)}$$

recurriendo al modelo analizado anteriormente (véase la pág. 221) en que $S_1 = n_s\pi r^2$ y sustituyendo α_f con la ayuda de la expresión (VII—38a) hallamos

$$\Delta p = \frac{8\varepsilon\varepsilon_0\zeta(\Psi_1 - \Psi_2)}{r^2}. \qquad \text{(VII—49a)}$$

Por cuanto la diferencia de presión está relacionada con la diferencia de niveles del líquido H_E delante del diafragma y detrás de éste por medio de la expresión $\Delta p = \rho g H_E$, obtenemos como resultado

$$H_E = \frac{8\varepsilon\varepsilon_0\zeta(\Psi_1 - \Psi_2)}{\rho g r^2}. \qquad \text{(VII—50)}$$

La aparición de los potenciales y de las corrientes de flujo se puede describir valiéndose de la relación de Onsager. Con este fin comparemos las expresio-

[1] Al igual que en la fig. VII—15, aquí y en adelante consideraremos que la magnitud Δp es positiva si existe un exceso de presión delante del diafragma (en la fig. VII—15, a su derecha).

nes para el flujo de líquido a través del diafragma bajo la acción de la diferencia de potencial:

$$Q_E = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta S_1}{\eta\beta}(\Psi_1 - \Psi_2) = -\alpha_{12}(\Psi_1 - \Psi_2),$$

y para la corriente eléctrica I_p que se engendra durante la infiltración del líquido bajo la acción de la diferencia de presión:

$$I_p = \alpha_{21}\Delta p$$

(por unidad de área del diafragma de espesor unitario).

De conformidad con la relación de Onsager hallamos para la **corriente de flujo**:

$$I_p = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta S_1}{\eta\beta}\Delta p. \qquad \text{(VII—51)}$$

Si queremos obtener la expresión para el **potencial de flujo**, escribiremos de acuerdo con las ecuaciones (VII—47a) y (VII—51) la expresión general para la corriente que fluye a través del sistema:

$$I = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta S_1}{\eta\beta}\Delta p + \left(\lambda_0 + \frac{s_1}{V_1}\lambda_s\right) S_1 \frac{\Psi_1 - \Psi_2}{\beta},$$

y utilizaremos la condición del carácter estacionario $I = 0$. Esto nos da

$$\Psi_1 - \Psi_2 = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta}{\eta\left(\lambda_0 + \frac{s_1}{V_1}\lambda_s\right)}\Delta p. \qquad \text{(VII—52)}$$

Numerosas investigaciones experimentales confirmaron las leyes generales de los fenómenos electrocinéticos en los diafragmas porosos que se definen por las expresiones obtenidas antes. Así, por ejemplo, en particular, Saxen demostró que la relación entre la diferencia de potencial durante la electroósmosis y la diferencia de presión durante la filtración $(\Psi_1 - \Psi_2)/\Delta p$ es igual a la relación entre la velocidad de transferencia electroosmótica Q_E y la corriente de flujo I_p:

$$\frac{\Psi_1 - \Psi_2}{\Delta p} = \frac{Q_E}{I_p}. \qquad \text{(VII—53)}$$

La comparación de las expresiones (VII—46) y (VII—51) demuestra que este resultado se encuentra en plena concordancia con la relación de reciprocidad de Onsager.

El material expuesto con anterioriad evidencia sobre la gran importancia de las investigaciones electrocinéticas para el estudio de la estructura de las dobles capas eléctricas [10, 11]. Al mismo tiempo, un papel importante pertenece a los fenómenos electrocinéticos en la naturaleza y en la técnica. Así, por ejemplo, las observaciones de los potenciales de flujo y las mediciones de la conductibilidad eléctrica de las rocas constituyen uno de los métodos geofísicos eficaces que ayudan a descubrir los lugares de yacimientos de minerales; en los últimos años se ha elaborado también el método de pronóstico de los terremotos basado en el incremento brusco de la conductibilidad eléctrica de las rocas antes del sismo.

Problemas técnicos complejos están relacionados con la aparición del potencial de flujo durante el transporte de líquidos no conductores: el petróleo y los productos del petróleo. De acuerdo con la relación (VII—52) la pequeña conductibilidad eléctrica del medio hidrocarbonado implica, en este caso, la aparición de grandes diferencias de potencial las cuales son especialmente peli-

grosas debido a la fácil inflamabilidad de los líquidos transportados. El estallido de incendios en los buques cisterna y en los almacenes de petróleo estaba relacionado a veces precisamente con la aparición de los potenciales de flujo. De medida principal de lucha contra estos fenómenos peligrosos puede servir el aumento de la conductibilidad eléctrica del medio a costa de la introducción en éste de aditivos de sustancias tensoactivas ionógenas solubles en aceite [3, 12].

§ 6. Influencia de los electrólitos sobre la estructura de la doble capa eléctrica y los fenómenos electrocinéticos. Intercambio iónico

De conformidad con los conceptos examinados acerca de la estructura de la doble capa eléctrica y la naturaleza de los fenómenos electrocinéticos entre las características de la doble capa se incluyen: el potencial termodinámico de la superficie de la fase sólida φ_0 (respecto al volumen de la disolución), el potencial de la capa de adsorción φ_d, el potencial electrocinético ζ y el espesor de la atmósfera de los iones contrarios $\delta = 1/\varkappa$. Dos entre las magnitudes enumeradas, los potenciales φ_0 y φ_d están determinadas teóricamente con relativa rigurosidad pero, por el momento, no pueden medirse directamente por vía experimental.

A diferencia de aquéllos, la magnitud del potencial ζ (potencial zeta) se mide con bastante sencillez, valiéndose de una serie de efectos electrocinéticos expuestos en los párrafos anteriores; sin embargo, dicha magnitud no posee base teórica lo suficientemente rigurosa y en un grado notorio puede considerarse como característica empírica de la carga eficaz de la superficie de la fase sólida en la disolución de electrólito. Junto con el espesor de la atmósfera iónica $1/\varkappa$ la magnitud del potencial zeta proporciona una descripción bastante completa de la estructura de las zonas —alejadas de la superficie— de la parte difusa de la doble capa.

El cambio de la composición electrolítica del medio de dispersión conduce a determinadas variaciones, más o menos profundas, en la estructura de la doble capa y se acompaña de *intercambio iónico*, o sea, transición de una parte de los iones nuevamente introducidos a la doble capa y salida al interior de la disolución de una parte de los iones que antes se encontraban en la doble capa. El carácter de variación de la doble capa viene determinado por las propiedades de los iones contrarios y coiones añadidos a la disolución, incluyendo su capacidad para entrar en la composición de la fase sólida y para la adsorción específica en la interfase, así como por la relación de las cargas de los iones nuevamente introducidos y de los que forman la doble capa (principalmente de los iones contrarios). Se pueden destacar los siguientes casos característicos de influencia de los electrólitos sobre la estructura de la doble capa y, respectivamente, sobre la intensidad de desarrollo de los fenómenos electrocinéticos.

A. Los electrólitos indiferentes no hacen cambiar el potencial φ_0 pero ejercen influencia sobre el potencial ζ; estos electrólitos no contienen iones que entran en la composición de la red de la fase sólida o isomorfos a éstos. Las regularidades más simples de influencia de los electrólitos indiferentes sobre la estructura de la doble capa y sobre los fenómenos electrocinéticos se observan cuando la capacidad de los iones de estos electrólitos para la adsorción específica en la superficie interfacial es mínima, es decir, cuando los valores de los potenciales de adsorción de los iones Φ_i (véase el § 2 del capítulo dado) son pequeños. Si la capacidad de adsorción de los iones es considerable pueden aparecer efectos complementarios, por ejemplo, relacionados con la «recarga» de la superficie de la fase sólida. Analicemos estos dos casos más detalladamente.

I. Electrólitos indiferentes con la pequeña capacidad adsortiva de los iones. En dependencia de la relación entre la magnitud de las cargas de los iones contrarios de la doble capa inicial y de los iones —que les corresponden por el signo— del electrólito introducido en el sistema, se pueden destacar:

a. Electrólitos que contienen los mismos iones que los iones contrarios de la doble capa inicial. La adición de tales electrólitos conduce a la disminución del espesor de la atmósfera iónica (incremento de $\varkappa$); esta compresión de la doble capa eléctrica (véase el § 2) se manifiesta con tanta mayor fuerza, cuanto más alta es la concentración del electrólito introducido (véase la fig. VII—5). La compresión de la doble capa implica la disminución del potencial ζ y, con ello, la debilitación de la intensidad con que se manifiestan los efectos electrocinéticos, hasta su total suspensión. En este caso no transcurre un intercambio de iones entre el electrólito introducido y la doble capa inicial.

b. Electrólitos que contienen iones distintos a los iones contrarios de la doble capa incial; la carga de los iones contrarios y de los iones nuevamente introducidos es la misma. La introducción de semejantes electrólitos a la par de la compresión de la doble capa y la disminución del potencial ζ se acompaña de **intercambio iónico**: desalojamiento de los iones contrarios que, al principio, se encontraban en la doble capa, y la incorporación a ésta de nuevos iones contrarios provenientes del electrólito añadido al sistema. Por cuanto las interacciones de adsorción para el tipo de electrólito que analizamos son despreciablemente pequeñas, resulta que la relación de las concentraciones de dos iones distintos con la misma carga en la doble capa n_1 y n_2 es igual a la relación de sus concentraciones en el volumen del medio de dispersión n_{10} y n_{20}:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{n_{10}}{n_{20}}. \qquad \text{(VII—54a)}$$

c. Electrólitos que contienen iones la magnitud de cuya carga se diferencia de la carga de los iones contrarios de la doble capa eléctrica inicial. En este caso, la parte difusa de la doble capa eléctrica se forma preferentemente por los iones de carga más alta, y las concentraciones de los iones con las cargas z_1 y z_2 en la doble capa están ligadas con sus concentraciones en el volumen mediante la relación

$$\frac{n_1^{1/z_1}}{n_2^{1/z_2}} = \frac{n_{10}^{1/z_1}}{n_{20}^{1/z_2}}. \qquad \text{(VII—54b)}$$

Esta expresión es un caso particular de la ecuación total del intercambio iónico propuesta por Nikolski y que examinamos más tarde. Si los iones contrarios del electrólito introducido poseen una carga más alta, tiene lugar un desalojamiento intenso por éste de los iones contrarios iniciales, reforzándose bruscamente la compresión de la doble capa.

II. Electrólitos que contienen iones de adsorción específica. a. Cuando los iones contrarios del electrólito introducido y de la doble capa inicial posee la misma carga, su capacidad de entrar en la parte de adsorción de la doble capa eléctrica se determina por los valores de sus potenciales de adsorción: cuanto más alto es el potencial de adsorción del ion contrario introducido, tanto más bruscamente éste hace disminuir los potenciales φ_d y ζ, así como la intensidad de manifestación de los efectos electrocinéticos. Respectivamente, los iones de igual carga se pueden disponer en series de acuerdo con el grado de su influencia sobre los fenómenos electrocinéticos y por su capacidad para el desalojamiento recíproco a partir de la doble capa eléctrica, así como de acuerdo con su capacidad de coagulación (véase el § 5 del capítulo X); estas series de iones con la ca-

pacidad de adsorción decreciente llevan el nombre de *series liótropas* (series de Hofmeister). Los cationes univalentes forman la siguiente serie liótropa:

$$Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

es decir, la capacidad de adsorción de los iones contrarios incrementa con el aumento de sus dimensiones. Una regularidad análoga se observa también para la serie liótropa de los cationes divalentes:

$$Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$$

y la de aniones univalentes:

$$CNS^- > I^- > NO_3^- > Br^- > Cl^-.$$

La capacidad de adsorción más alta de los iones grandes está relacionada con su mayor polarizabilidad y la menor hidratación, lo que les permite acercarse más a la superficie del sólido. La relación de las concentraciones en la doble capa de iones de igual carga, pero que tienen valores diferentes de los potenciales de adsorción Φ_1 y Φ_2 está ligada con la relación de sus concentraciones en volumen por medio de la expresión

$$\frac{n_1}{n_2} \approx \frac{n_{10}}{n_{20}} \exp\left(\frac{\Phi_1 - \Phi_2}{kT}\right), \quad \text{(VII—54c)}$$

la cual también representa un caso particular de la ecuación de Nikolski que examinaremos más tarde.

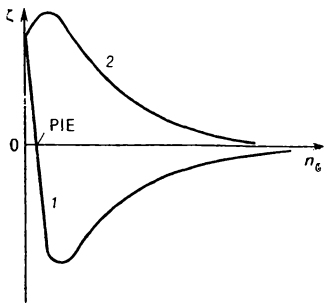


Fig. VII—20. Variación del potencial zeta en función de la concentración de los electrólitos: *1*, indiferentes que contienen iones contrarios de adsorción específica y no indiferentes que cambian el signo del potencial φ_0; *2*, no indiferentes que contienen iones del mismo signo que los formadores del potencial

Una particularidad importante de la influencia sobre la estructura de la doble capa eléctrica de los iones que se adsorben fuertemente consiste en que en este caso puede observarse no solamente la caída, sino también el incremento de los potenciales φ_d y ζ; semejante cosa ocurre si el alto potencial de adsorción es inherente al **coion** del electrólito que se introduce (véase la fig. VII—4). Por otra parte, los **iones contrarios** que se adsorben fuertemente son capaces de provocar la *«recarga» de la superficie*: después de que, con el aumento de la concentración del electrólito que se añade, la carga de la parte de adsorción de la capa de iones contrarios se haga igual a la carga de la superficie, las interacciones de adsorción podrán conducir a una adsorción complementaria, superequivalente de los iones contrarios, de modo que el potencial φ_d cambie el signo; simultáneamente con éste cambiará su signo también el potencial electrocinético. En efecto, el estudio de los fenómenos electrocinéticos, por ejemplo, la medición de la velocidad de la electroforesis, demuestra que a medida que aumenta la concentración del electrólito tiene lugar la caída del potencial ζ, y para cierto valor de la concentración llamado *punto isoeléctrico* el potencial electrocinético llega a ser igual a cero (fig. VII—20, curva *1*); en este caso no se observan fenómenos electrocinéticos algunos. El sucesivo aumento de la concentración da lugar a la variación del signo de los efectos electrocinéticos (esta variación se descubre, por ejemplo, por la variación de la dirección del movimiento de las partículas de la fase dispersa); cabe subrayar que en este caso dicho fenómeno está relacionado con el cambio del signo de los potenciales φ_d y ζ, siendo constante el potencial φ_0. En estas circunstancias, a medida que crece la concentra-

ción del electrólito, la velocidad de la electroforesis primero aumenta (tiene lugar el crecimiento del valor absoluto de los potenciales φ_d y ζ) y, luego, otra vez comienza a disminuir, lo que ahora viene condicionado ya por la disminución del valor del potencial ζ debido a la compresión de la capa difusa de iones contrarios (véase la fig. VII—20, curva *1*).

b. Electrólitos que contienen iones contrarios de adsorción específica con la carga que se diferencia de la carga de los iones contrarios de la doble capa eléctrica inicial. Este caso más general de intercambio iónico se describe por **la ecuación de Nikolski** la cual para las disoluciones lo suficientemente concentradas (no ideales) se anota en la forma

$$\frac{c_1^{1/z_1}}{c_2^{1/z_2}} = k_{12} \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}}; \qquad \text{(VII—54)}$$

aquí a_1 y a_2 son las actividades de los iones correspondientes en la disolución, y k_{12}, la constante de intercambio de los iones determinada por la diferencia de sus potenciales de adsorción. En este caso, al igual que en el anterior, es posible la «recarga» de la superficie relacionada con la variación del signo del potencial de la capa de adsorción φ_d para el valor constante del potencial termodinámico de la superficie φ_0. Este fenómeno de adsorción «superequivalente» de los iones con alto potencial de adsorción es más característico para los iones que se adsorben fuertemente de sustancias orgánicas y para los iones de cargas múltiples grandes por sus dimensiones y en alto grado polarizables.

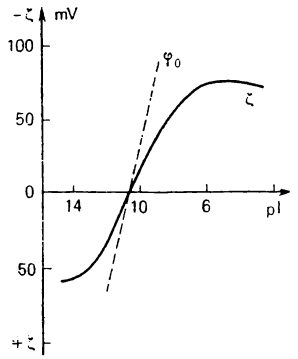


Fig. VII—21. Variación de los potenciales zeta y φ_0 de las partículas de AgI en función del logaritmo de la concentración de los iones yoduro [13]

B. Electrólitos no indiferentes, o sea, electrólitos capaces de cambiar el valor del **potencial termodinámico** de la superficie (del potencial φ_0). Semejantes electrólitos contienen, habitualmente, iones susceptibles de entrar en la composición de la red del cuerpo sólido, por ejemplo, durante la sustitución isomorfa de los iones que forman la fase sólida.

a. El ion capaz de entrar en la red tiene el mismo signo que los iones determinadores del potencial. Al aumentar la concentración del electrólito tiene lugar el incremento (por su valor absoluto) del potencial φ_0; al mismo tiempo, la introducción del electrólito implica la compresión de la doble capa. En correspondencia, para las concentraciones pequeñas del electrólito el potencial electrocinético se acrecienta (por el valor absoluto) y, después, comienza a disminuir (véase la fig. VII—20, curva *2*).

b. El ion capaz de entrar en la red tiene el signo opuesto al de los iones determinadores del potencial. La adición de tales electrólitos conduce a una total reestructuración de la doble capa eléctrica: a la disminución paulatina del valor absoluto del potencial φ_0 hasta el valor cero (punto isoeléctrico) y, luego, a la «recarga» de la superficie relacionada con la variación del signo del potencial φ_0. En este caso, el potencial electrocinético, al principio, disminuye por el valor absoluto, pasa a través de cero y, seguidamente, al cambiar el signo, vuelve a incrementar por su valor absoluto, para caer, finalmente, a costa de la compresión de la doble capa (fig. VII—20, curva *1*).

Ambos casos de influjo de los electrólitos no indiferentes sobre los valores de los potenciales φ_0 y ζ se ilustran en la fig. VII—21 por medio de los datos obtenidos por H. Kruyt y col. para el yoduro de plata [13]. Por cuanto para una sal poco soluble el producto de concentraciones de los iones que forman la sal está relacionado con el producto de solubilidad, es suficiente una magnitud, digamos pI (logaritmo negativo de la concentración de los iones yoduro en la disolución), para describir el estado del sistema:

$$[Ag^+][I^-] = PS; \quad pI = -\log[I^-] = \log[Ag^+] - \log[PS]$$

Si el valor inicial de pI < 10, entonces, pasando de éste todavía más a la derecha (añadiendo KI), obtenemos el caso **B. a**, y desplazándonos a la izquierda (al introducir una sal soluble de plata), el caso **B.b**. El punto isoeléctrico, es decir, la intersección de las curvas φ_0 (pI) y ζ (pI) con el eje de abscisas se pone de manifiesto para pI $= 10{,}6$, lo que corresponde a la concentración de los iones Ag^+ igual a $10^{-5{,}5}$ mol/l. Este hecho evidencia que los iones yoduro reaccionan más intensamente con la fase sólida que los iones plata.

Para sólidos anfóteros y para macromoléculas que contienen diferentes grupos ionógenos (proteínas, ácidos nucleicos, etc.) la magnitud y el signo del potencial termodinámico de la superficie dependen del pH de la disolución; en este caso al punto isoeléctrico le corresponde un valor determinado del pH.

Para los **hidróxidos anfóteros** este valor del pH correspondiente al punto isoeléctrico se determina por la relación de las constantes de su disociación por los tipos ácido y básico. Las **moléculas de proteínas** contienen un gran número de diferentes grupos ácidos y básicos que se disponen en las cadenas laterales de los aminoácidos que las forman, como asimismo los grupos finales $-NH_2$ y $-COOH$. Estos grupos tienen diferentes valores de las constantes de disociación, de modo que el estado iónico de una molécula proteínica en la disolución con cierto valor del pH viene determinado por el equilibrio de ionización complejo de distintos grupos ionógenos [14].

A la par del **punto isoeléctrico** determinado por los efectos electrocinéticos se analiza con frecuencia el *punto isoiónico*, es decir, aquel valor del pH para el cual los números de grupos ácidos y básicos ionizados de la macromolécula (o de una partícula del hidróxido anfótero) son iguales. En su posición influyen, principalmente, los más fuertes grupos ácidos y básicos con las constantes de disociación $K_{\text{ácido}}$ y K_{base}, respectivamente. Entonces, para un electrólito uni -univalente es válida, aproximadamente, la ecuación de Michaelis:

$$pH_i = \log K_{\text{ácido}}^{1/2} + \log K_{\text{ag}}^{1/2} - \log K_{\text{base}}^{1/2}, \qquad \text{(VII—55)}$$

donde K_{ag} es la constante de disociación del agua.

Para un medio de dispersión que no contiene adiciones de electrólito los valores de los puntos isoiónico e isoeléctrico coinciden. La introducción en el sistema de unos iones capaces de adsorberse conduce al desplazamiento de los valores de los puntos isoiónico e isoeléctrico respecto al valor inherente al medio de dispersión puro y, además, por lados opuestos.

En efecto, durante la adsorción enérgica, por ejemplo, de cationes sobre la macromolécula que se encontraba en un medio puro y en estado isoeléctrico (isoiónico) sobre esta macromolécula se engendra carga positiva en exceso. La aparición de semejante carga conduce al desplazamiento del equilibrio durante la disociación de los grupos ácidos y básicos de la macromolécula: la repulsión de los iones H^+ de la macromolécula cargada positivamente lleva aparejado el aumento del grado de disociación de los grupos ácidos, y la atracción de los iones OH^- da lugar a la disminución del grado de disociación de los grupos básicos.

Esta variación del grado de disociación de los grupos ácidos y básicos se ve compensada parcialmente por la carga positiva de la macromolécula, carga que se engendró durante la adsorción de los cationes. Ahora, con el fin de conseguir el retorno de la molécula el estado isoeléctrico a costa de la variación del pH de la disolución, es necesario aumentar la concentración de los iones OH^- cuya adsorción compensará totalmente la carga positiva creada por la adsorción de los cationes del electrólito introducido. En consecuencia, el **punto isoeléctrico** durante la adsorción específica de los cationes se desplazará a la zona **alcalina**.

Por el contrario, para llegar al punto **isoiónico** es necesario compensar el aumento del grado de disociación de los grupos ácidos ocurrido durante la adsorción de los cationes, es decir, es necesario **acidular** la disolución. Análogamente, durante la adsorción de los aniones el punto isoeléctrico se desplaza a la zona ácida, y el isoiónico, a la alcalina.

De este modo, en dependencia de la naturaleza del electrólito introducido, el intercambio iónico puede afectar diferentes partes de la doble capa eléctrica; tanto su parte difusa, como la de adsorción e, incluso, la capa de iones determinadores del potencial (desde luego, en este último caso es más lícito hablar no acerca del intercambio iónico, sino acerca del «acabado de la construcción» de la red de la fase sólida por los iones del electrólito introducido); además, se debe tener presente que las capas que con mayor facilidad se someten al intercambio son las capas difusas de iones contrarios.

Los sistemas dispersos que constan de partículas cargadas positivamente o de macromoléculas rodeadas de cada difusa formada por aniones capaces de intercambiarse se denominan *intercambiadores aniónicos*, y los sistemas con partículas negativas que intercambian cationes llevan el nombre de *intercambiadores catiónicos* [15]. En los sistemas altamente dispersos el cambio de la composición de la capa de los iones determinadores del potencial o de la capa de iones contrarios puede dar lugar a una variación considerable de la composición de la micela (véase el § 4). En efecto, no es difícil calcular que una partícula con el diámetro $d \approx 10$ nm, siendo el diámetro medio de los iones $d_i \approx 0{,}3$ nm, contiene, aproximadamente $(d/d_i)^3 \approx (30)^3 \approx 3 \cdot 10^4$ iones, entre los cuales $4\pi d^2/\pi d_i^2 \approx \approx 4 \cdot 10^3$, es decir, más del 10% de iones se encuentran en la superficie; la variación de la composición de la capa superficial de iones contrarios puede, de este modo, afectar una parte considerable de la composición total de la micela.

La capacidad del sistema disperso para el intercambio iónico se caracteriza por el valor de la *capacidad de intercambio*, o sea, por el número de equivalentes-gramo de iones absorbidos por un kilogramo de sustancia de la fase dispersa. Por cuanto el intercambio iónico depende del pH, de la concentración y la composición del medio y del tipo de iones que se intercambian, el valor de la capacidad de intercambio se determina, habitualmente, en ciertas condiciones normalizadas, hablando sobre la capacidad convencional de intercambio. Así, por ejemplo, en la edafología la capacidad de intercambio se mide a un pH igual a 6,5, utilizando como iones de intercambio los Ba^{2+}, siendo la concentración de la disolución de electrólito (de ordinario, $BaCl_2$) igual a 0,1 N.

Los procesos de intercambio iónico son de gran importancia en la naturaleza y en la técnica. Así, por ejemplo, son aptos para el intercambio iónico intenso una serie de **minerales arcillosos** los cuales representan aluminosilicatos laminares con el espesor de las capas (distancia interplanar perpendicular al plano de exfoliación) de cerca de 9 Å. El papel de los iones determinadores del potencial lo desempeñan los grupos silícicos que recubren las superficies de estas láminas finas, mientras que los cationes hacen las veces de iones contrarios susceptibles de intercambio iónico. En dependencia de la composición del medio

las arcillas pueden contener como iones contrarios iones sodio (forma Na de las arcillas), iones calcio, etc.

El intercambio iónico en las arcillas tiene gran importancia en la formación de los llamados **yacimientos secundarios**: aguas hidrotermales que contienen iones pesados van a parar a los estratos ricos en minerales arcillosos y, lavando a partir de éstos iones más ligeros, dejan los pesados. La influencia que la capacidad de adsorción de los iones ejerce sobre su destino se manifiesta con meridiana claridad al comparar las leyes generales de distribución del sodio y del potasio en la naturaleza. Las abundancias de estos elementos en la corteza terrestre son, aproximadamente, iguales (2,40 y 2,35%, respectivamente), sin embargo, el agua de los océanos contiene, preferentemente, sodio (1 kg de agua de mediana salinidad contiene 10,8 g de sodio y tan sólo 0,4 g de potasio). Este hecho está relacionado, en particular, con el hecho de que durante el intercambio iónico en los depósitos de fondo que contienen arcilla el potasio, prácticamente por completo, desaloja el sodio [16].

La capacidad para el intercambio iónico determina en una medida considerable el funcionamiento y la fertilidad de los suelos los cuales no son sino un complejo sistema disperso que contiene silicatos y aluminosilicatos insolubles y altamente dispersos (en primer lugar, en forma de sílice y arcillas), así como compuestos mineraloorgánicos que se forman durante la descomposición de los residuos orgánicos (en su conjuto, el **complejo edáfico absorbente, según Guedroits**). La composición de los suelos, su capacidad para el intercambio iónico y su fertilidad dependen en gran medida de las condiciones climáticas. La meteorización de las rocas da lugar a la formación de distintos minerales arcillosos susceptibles de intercambiar cationes, siendo la capacidad de intercambio hasta 1 equiv·g/kg.

En la zona de alta humedad, con una pequeña cantidad de residuos orgánicos (insuficiente cantidad de calor) tiene lugar la elución de los óxidos de metales de carácter básico (alcalinos y alcalino-térreos), así como la peptización de los óxidos de metales trivalentes (debido a la débil combinación por los residuos orgánicos) y la elución de los ácidos húmicos. Esto conduce al empobrecimiento de los suelos en sustancias orgánicas y en iones valiosos, enriqueciéndolos de sílice; respectivamente, aumenta el contenido específico de arcillas en las cuales los cationes de metales vienen sustituidos, en una medida considerable, por los iones hidrógeno (arcillas en forma H). Todas estas circunstancias condicionan el carácter ácido de tales suelos (en particular, del podzol) y su pequeña fertilidad. La capacidad de intercambio de los suelos podzol constituye de 0,05 a 0,2 equiv.g/kg.

Con una cantidad moderada de precipitaciones y la suficiente de calor se forman tierras negras (chernozem), suelo en que es especialmente rica la Unión Soviética. Una cantidad considerable de residuos orgánicos contenidos en las tierras negras está combinada en humatos de metales divalentes (sales de ácidos húmicos y de calcio o magnesio) débilmente solubles en agua. Las partículas coloidales de humatos de metales son capaces de heterocoagulación (véase la pág. 329) con los aluminosilicatos y la sílice; en este caso se forman estructuras muy porosas y altamente dispersas con la capacidad de intercambio que llega a 0,6...0,8 equiv.g/kg. Estas estructuras contienen una cantidad considerable de cationes valiosos y son ricas en otras sustancias nutritivas, así como son capaces de retener la humedad a costa de las fuerzas capilares; al mismo tiempo son bastante bien permeables también para el aire lo que asegura la viabilidad de diferentes microorganismos que mejoran la estructura y aumentan la fertilidad de los suelos.

Por la riqueza en residuos orgánicos y el valor de la capacidad de intercam-

bio son próximos a las tierras negras los suelos turbáceos que se forman en las zonas con alta humedad lo que conduce a la elución de cationes valiosos y a su sustitución por los iones hidrógeno. Esto implica el carácter ácido de la turba, circunstancia que estorba el desarrollo de las plantas las cuales, durante su crecimiento, por sí mismas desprenden iones hidrógeno. La combinación de estos iones hidrógeno desprendidos por las plantas (principalmente, como resultado del intercambio iónico) es una de las funciones más importantes del suelo fértil. El empleo de la turba como abono en suelos ácidos es posible, únicamente, con la sustitución simultánea de los iones hidrógeno por otros más valiosos. Esta finalidad se alcanza por encalado de los suelos, cuando tiene lugar el desalojamiento de los iones hidrógeno por los iones calcio, o bien, por adición de agua amoniacal que interviene, simultáneamente, como valioso abono nitrogenado. Los iones hidrógeno que se desprenden como resultado de la actividad vital de las plantas realizan, luego, un intercambio con dichos iones y se combinan por el complejo edáfico de intercambio.

El intercambio iónico encuentra diversas aplicaciones en la técnica. A título de ejemplo se pueden mencionar los procesos de ablandamiento y de desalazón del agua. El **ablandamiento del agua**, o sea, la sustitución de los iones calcio por los iones hidrógeno se puede llevar a cabo con la ayuda de minerales altamente porosos de aluminosilicatos del tipo de zeolita con la fórmula general $Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$ en los cuales una parte de iones hidrógeno puede intercambiarse por los iones de metales. Se utilizan tanto los minerales naturales de este tipo, como los sintéticos (permutita). Si designamos como NaPerm el grupo unitario de intercambio iónico, entonces, la reacción de intercambio iónico puede representarse en la siguiente forma:

$$2NaPerm + Ca^{2+} = Ca(Perm)_2 + 2Na^+$$

el subsiguiente tratamiento de la forma cálcica del intercambiador de iones con disolución concentrada de cloruro de sodio conduce a la regeneración de la forma sódica.

En relación con la obtención del agua destilada para la utilización en distintos ámbitos de la técnica y la tecnología química, así como debido a la necesidad de potabilizar el agua del mar cobró gran importancia la aplicación de los procesos de intercambio iónico con el objeto de eliminar totalmente desde el agua los iones: se trata de la **desalazón del agua**. Para lograr este objetivo se utilizan resinas de intercambio iónico orgánicas de alta eficacia con la capacidad de intercambio iónico que llega a 10 equiv·g/kg. Las resinas de intercambio iónico representan un polielectrólito cuyas cadenas están cocidas en una red tridimensional única. Esta estructura garantiza la alta resistencia mecánica de los gránulos y de las membranas preparadas de dichas resinas. En el agua las resinas se hinchan, y todos los grupos ionógenos en el volumen de los gránulos se convierten en accesibles a los iones disueltos en agua.

Las **resinas de intercambio** catiónico portan, de ordinario, grupos sulfo ($-SO_3^-$), carboxilo ($-COO^-$) o fenólico (—O); su capacidad de intercambio aumenta con el crecimiento del pH. Durante la interacción de la forma H de la resina con la disolución de electrólito transcurre el intercambio de cationes del electrólito por los iones hidrógeno, hasta cierto valor del pH que se determina por la fuerza del grupo ionógeno. Para que el intercambiador catiónico se regenere (se haga pasar a la forma H) éste se trata con ácido.

Las **resinas de intercambio** aniónico contienen diferentes aminogrupos ($-NH_3^+$, $=NH_2^+$, $\equiv NH^+$) o amonio tetrasustituido; la capacidad de intercambio aumenta con la disminución del pH. Estas resinas dan la posibilidad de eli-

minar a partir de la disolución de electrólito los aniones, intercambiándolos por los iones OH^-; para la regeneración se efectúa el tratamiento con álcalis. En una serie de casos se utilizan intercambiadores de iones anfóteros; de ejemplo de éstos puede servir el carbón. De acuerdo a Frumkin, durante la saturación del carbón por el hidrógeno, el primero interviene como intercambiador catiónico, y si el carbón se satura de oxígeno y se humedece interviene como intercambiador aniónico.

En los últimos años pasa a ser un campo importante de aplicación de las resinas de intercambio iónico la extracción de metales pesados, por ejemplo, a partir de aguas servidas e hidrotermales (en el futuro, posiblemente, también a partir del agua del mar). Empleando este método se logra extraer cobre, plata, cromo y sustancias radiactivas. Una orientación con buenas perspectivas de transformación de las menas es la rama de hidrometalurgia basada en el intercambio iónico en combinación con la utilización de microorganismos que transforman los metales pesados contenidos en las menas pobres y en las escombreras en compuestos solubles.

§ 7. Fenómenos electrocapilares

Los datos acerca de la estructura de la doble capa eléctrica y acerca de la naturaleza de una serie de procesos químicocoloidales desarrollados durante la interacción de los iones con el límite de separación de las fases los proporciona el estudio de los *fenómenos electrocapilares*, es decir, de la influencia que la carga de la superficie interfacial ejerce sobre la tensión superficial. Estos fenómenos se examinan más detalladamente en los cursos de electroquímica, y aquí nos limitaremos a analizar solamente aquellas leyes generales de los fenómenos electrocapilares que son de sustancial necesidad durante el examen de los fenómenos de química coloidal: el carácter específico de la adsorción de las sustancias tensoactivas aniónicas y catiónicas, las particularidades de formación de gérmenes de una nueva fase (pág. 297) y las manifestaciones del efecto Rebínder en las condiciones de la superficie cargada (véase la pág. 373).

La repulsión de las cargas homónimas que forman las armaduras de la doble capa eléctrica en la superficie interfacial debe, por lo visto, facilitar el aumento del área de esta superficie, es decir, disminuir su tensión superficial σ. Como se conoce de electrostática, el trabajo de carga W_q de una superficie esférica de radio r por medio de la carga q, siendo la diferencia de potencial $\varphi = q/4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r$, es igual a

$$W_q = \frac{q^2}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0 r} = 2\pi\varepsilon\varepsilon_0 r\varphi^2.$$

Es de esperar que el valor específico (referido a una unidad de superficie) de este trabajo sea, precisamente, aquella energía ya «reservada» por la superficie que facilita el proceso de su extensión, es decir, representa la disminución de la energía superficial:

$$\sigma_0 - \sigma(\varphi) = \frac{W_q}{4\pi r^2} = \frac{q^2}{32\pi^2\varepsilon\varepsilon_0 r^3} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\varphi^2}{2r}.$$

La diferenciación de la expresión obtenida respecto a φ nos da la relación principal de la teoría de los fenómenos electrocapilares denominada **ecuación de Lippmann**[1]):

$$-\frac{d\sigma}{d\varphi} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0\varphi}{r} = \frac{q}{4\pi r^2} = \rho_s, \qquad \text{(VII—56)}$$

donde ρ_s es la densidad superficial de la carga.

[1]) La deducción rigorosa de la ecuación de Lippmann puede encontrarse en [13, 17].

Lo más conveniente es realizar la investigación de la influencia que la diferencia de potencial aplicada ejerce en la tensión superficial del límite de separación de las fases sobre la superficie idealmente polarizable del metal líquido (habitualmente, de mercurio) en la disolución acuosa de electrólito. En este caso es muy importante el hecho de que se midan, simultáneamente, la diferencia de potencial de las fases (en comparación con algún electrodo normal) y la tensión superficial de la interfase (de ordinario, por la altura máxima de la columna de mercurio retenida en el tubo capilar por la fuerza de la tensión superficial); al mismo tiempo es posible también determinar la densidad de la carga de la doble capa mediante la corriente transferida por el mercurio que escurre por gotas, si se conoce su superficie.

De conformidad con la ecuación de Lippmann, la dependencia de la tensión superficial respecto a la diferencia de potencial de las fases —la *curva electrocapilar*— en las disoluciones puras (que no contienen impurezas de sustancias

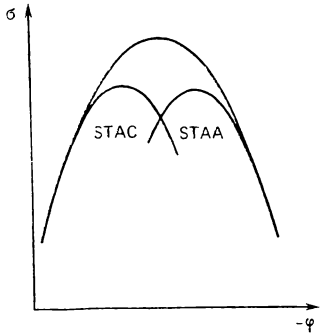


Fig. VII—22. Desplazamiento del punto de carga cero durante la adsorción de sustancias tensoactivas ionógenas

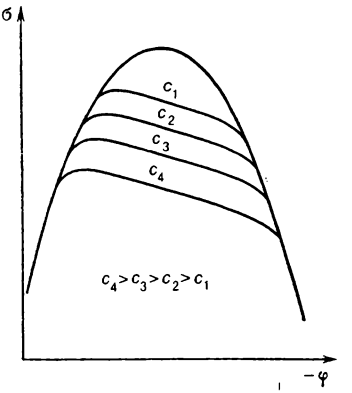


Fig. VII—23. Variación de la forma de la curva electrocapilar durante la adsorción de sustancias tensoactivas no ionógenas

tensoactivas) tiene un máximo para el valor determinado de φ (fig. VII—22). Este potencial correspondiente al máximo de la curva electrocapilar, es decir, $\rho_s = 0$, se denomina punto de *carga cero*. La posición del punto de carga cero viene determinada por la capacidad de adsorción de los iones presentes en la disolución, así como de las moléculas dipolares de disolvente. En ausencia del potencial aplicado desde fuera en la divisoria con el agua tiene lugar la adsorción preferente de los iones mercurio Hg^{2+} presentes en la disolución que está en equilibrio con el mercurio, y la superficie lleva carga positiva. Para compensar esta carga es necesario aplicar $\varphi < 0$; ésta es la razón de que el potencial del punto de carga cero es negativo. En la región del cátodo (a la derecha del punto de carga cero, o sea, en la zona de potenciales más negativos) la carga de la superficie está condicionada por los electrones llegados del circuito exterior; en la región del ánodo el potencial se engendra por los iones mercurio.

La adición de electrólitos inorgánicos conduce al cambio de la forma de la curva electrocapilar. Si el electrólito contiene aniones capaces para una fuerte adsorción (sustancias tensoactivas aniónicas o STAA), en la región del ánodo de la curva electrocapilar la adsorción de aniones da lugar a la disminución de la tensión superficial, mientras que en la región del cátodo no se realiza la adsorción de aniones, y la tensión superficial no varía (véase la fig. VII—22).

El máximo de la curva electrocapilar se desplaza en este caso a la región del cátodo. Cuanto más alta es la capacidad de adsorción de los aniones, tanto más fuerte es la disminución de la tensión superficial en la parte anódica de la curva electrocapilar y tanto más altos son los valores negativos de los potenciales hasta los cuales se manifiesta la adsorción (en correspondencia con las series liótropas). Es especialmente alta la capacidad de adsorción de los grandes aniones orgánicos de las sustancias tensoactivas aniónicas.

Por regla general, los cationes menores por su tamaño se adsorben más débilmente y, en correspondencia, más débilmente influyen en la forma de la curva electrocapilar; sin embargo, para las sustancias tensoactivas catiónicas (STAC en la fig. VII—22) se observa una considerable adsorción y el desplazamiento del máximo de la curva electrocapilar a la región del ánodo.

Las sustancias tensoactivas no ionógenas también pueden ejercer una fuerte influencia en la forma de la curva electrocapilar: estas sustancias son susceptibles de adsorberse con potenciales moderados tanto en la rama anódica, como en la catódica de la curva electrocapilar. Para potenciales grandes (tanto positivos, como negativos) las moléculas dipolares de agua se atraen a la superficie con tanta fuerza que desalojan las moléculas de sustancias tensoactivas no ionógenas. Esta es la causa de que las sustancias tensoactivas no ionógenas disminuyen la tensión superficial tan sólo en la parte media de la curva electrocapilar. Por cuanto sus moléculas poseen momento dipolar, resulta que, en dependencia de la orientación de éste respecto a la superficie una disminución más fuerte de la tensión superficial se observa ya sea en la región del cátodo (el dipolo está orientado con el polo positivo hacia la superficie), o bien, en la región del ánodo de la curva electrocapilar (fig. VII—23).

La diferenciación de la curva electrocapilar σ (φ) respecto a φ de conformidad con la ecuación de Lippmann (VII—56) permite determinar la dependencia entre la densidad de la carga y el potencial de la superficie. La segunda derivación nos da los valores de la capacidad diferencial: esta magnitud puede compararse con los resultados del análisis teórico de la estructura de la doble capa eléctrica, lo que nos ofrece la posibilidad de sacar conclusiones acerca de la validez de estos modelos y realizar su ulterior precisión.

Es mucho más difícil investigar los fenómenos electrocapilares en el límite de separación de las fases sólida y líquida. Rebínder y Wenstr han demostrado que en este caso se pueden obtener dependencias análogas a las curvas electrocapilares al estudiar la influencia de la carga de la superficie sobre las propiedades mecánicas de los sólidos (véase la pág. 372).

Bibliografía

1. Loeb A.L., Overbeek J.Th., Wiersna P.H. The Electrical Double Layer Around a Spherical Colloidal Particle MIT Press, Cambridge 1961.
2. Hause R. Thermodynamik der Irreversiven Prozesse Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1963.
3. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. Fridrijsberg D.A. Curso de química coloidal (en ruso)
4. Духин С. С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев: Наукова Думка, 1975. Dujin S.S. Conductibilidad eléctrica y propiedades electrocinéticas de los sistemas dispersos (en ruso)
5. Духин С. С., Шилов В. Н. Диэлектрические свойства и двойной слой в дисперсных системах и полиэлектролитах. Киев: Наукова Думка, 1972. Dujin S.S., Shílov V.N. Propiedades dieléctricas y la doble capa en los sistemas dispersos y polielectrólitos (en ruso)
6. Духин С. С., Дерягин Б. В. Электрофорез. М.: Наука, 1967. Dujin S.S., Deriáguin B.V. Electroforesis (en ruso)
7. Moody G.J., Thomus J.D.R. Practical electrophoresis. Watford, 1975.

8. Souriarjan S. Reverse osmosis Lagos London, 1970.
9. Тихомиров В. К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. М.: Химия, 1983. Tijomírov V.K. Espumas. Teoría y práctica de su obtención y destrucción (en ruso)
10. Hunter R.J. Zetapotential in Colloid Science: Principles and Applications Acad. Press. London 1981.
11. New P. Zeta-potential and Flotierbarkeit von Mineralen Springer, Wien, 1973.
12. Григоров О. Н. Электрокинетические явления. Л.: Изд. Ленингр. ун-та, 1973. Grigóriev O.N. Fenómenos electrocinéticos (en ruso)
13. Colloid Chemistry. Ed. by H.R. Kruyt, Elsevier, New York 1952. Кройт Г. Р. Наука о коллоидах. М.: Изд. иностр. лит. 1955.
14. Rice S.A., Nagasawa M., Polyelectrolyte solutions. Acad. Press. London, New York, 1961.
15. Кокотов Ю. А. Иониты и ионный обмен. Л.: Химия, 1980. Koktov Yu.A. Ionitos e intercambio iónico (en ruso)
16. Verhoogen, at an, The Earth. An Introduction to physical geology. Rinchart and Winston, New York, 1970.
17. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1983. Damaskin B. B., Petri O. A. Introducción a la cinética electroquímica (en ruso)

Capítulo VIII

SISTEMAS COLOIDALES LIOFILOS

El análisis termodinámico realizado en el capítulo IV nos ha permitido destacar dos clases grandes de sistemas dispersos: *sistemas liófilos* termodinámicamente estables, y *sistemas liófobos* estables tan sólo cinéticamente. Los siguientes capítulos del libro están dedicados al análisis de la estructura y de las condiciones de destrucción y de estabilidad de los sistemas liófilos; ahora bien, en el capítulo presente se someten a un examen detallado las condiciones de formación de los sistemas coloidales liófilos, así como su estructura y propiedades.

La posibilidad de que los sistemas coloidales liófilos existan en equilibrio con las fases macroscópicas, como asimismo la estructura de estos sistemas vienen determinadas por la naturaleza de la fase dispersa y por su interacción con el medio de dispersión. Para los sistemas formados por moléculas simples por su estructura que no poseen difilia marcadamente manifiesta, la aparición de sistemas coloidales de equilibrio se observa sólo en un estrecho intervalo de temperaturas en inmediata proximidad a la temperatura crítica del mezclado absoluto de las fases; tal es la naturaleza de las llamadas *emulsiones críticas*.

La formación de sistemas coloidales liófilos en un amplio intervalo de temperaturas y concentraciones es característica para la difilia marcadamente manifiesta de las moléculas de uno de los componentes del sistema: éste es el caso de sustancias tensoactivas que poseen un grupo polar ionógeno o no iónico, pero grande por sus dimensiones, y una larga cadena hidrocarbonada. La *capacidad* de semejantes sustancias tensoactivas *de formar micelas*, o sea, la capacidad de formar espontáneamente un sistema coloidal disperso de **equilibrio**, constituye la base de su amplio empleo en diversos ámbitos.

§ 1. Condiciones de formación y de estabilidad termodinámica de los sistemas coloidales liófilos

Los sistemas coloidales liófilos son sistemas ultramicroheterogéneos que se forman espontáneamente de las fases macroscópicas y son termodinámicamente estables tanto con respecto al agrandamiento de las partículas de la fase dispersa, como con respecto a su sucesivo desmenuzamiento hasta dimensiones moleculares. Para estos sistemas es característica la distribución de equilibrio (que no varía con el tiempo) de las pratículas por los tamaños. Como se ha demostrado en el capítulo IV, la formación espontánea de los sistemas coloidales liófilos se debe a que el incremento de energía superficial libre durante el proceso de dispersión de la fase macroscópica se ve compensado por la ganancia de energía libre como consecuencia del aumento de la entropía a costa de la incorporación de las partículas aisladas al movimiento browniano. Semejante cosa se hace posible cuando el valor de la energía específica interfacial libre no supe-

ra la magnitud crítica σ_c determinada por la relación (IV—13), es decir, para la condición:

$$\sigma \leqslant \sigma_c = \frac{\beta' kT}{d^2} \qquad \text{(VIII—1)}$$

Examinemos más detalladamente el carácter de equilibrio en un sistema termodinámicamente estable de este tipo basándonos en el análisis de la variación de la energía libre $\Delta\mathcal{F}$ de un sistema monodisperso idealizado de composición constante obtenido por dispersión de un volumen determinado V_1 de la fase continua 1 en otra fase continua 2 (medio de dispersión). En dependencia del grado de desmenuzamiento (del radio r o del diámetro d de las partículas) varía también el número de partículas $\mathcal{N}_1$ de la fase dispersa que se forma. Para el volumen total constante de sustancia de la fase dispersa es válida la relación

$$V_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 \mathcal{N}_1 = \frac{\pi}{6} d^3 \mathcal{N}_1 = \text{const}.$$

De acuerdo con las expresiones (IV—2) y (IV—11a) la variación de la energía libre $\Delta\mathcal{F}$ para este esquema de dispersión (cuando se conserva el carácter monodisperso del sistema) puede escribirse, en forma aproximada, como

$$\Delta\mathcal{F}(d) = \alpha d^2 \sigma \mathcal{N}_1 - \beta kT \mathcal{N}_1 = \alpha_1 \frac{V_1 \sigma}{d} - \alpha_2 \frac{V_1 \beta kT}{d^3}, \qquad \text{(VIII—2)}$$

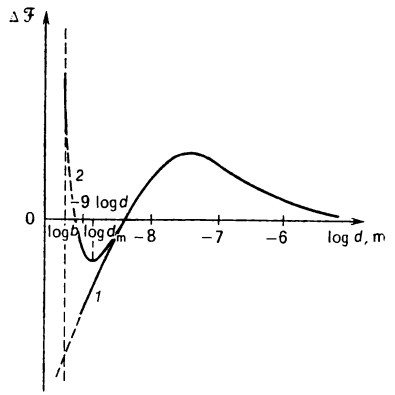


Fig. VIII—1. Variación de la energía libre $\Delta\mathcal{F}$ de un sistema monodisperso en función del logaritmo del diámetro de las partículas d

donde la magnitud β depende logarítmicamente de la relación del número de moléculas del medio de dispersión $\mathcal{N}_2$ al de partículas coloidales $\mathcal{N}_1$, y los coeficientes numéricos α_1 y α_2 se determinan por la forma de las partículas.

Cuando se analiza la variación de la energía libre de este sistema monodisperso en función del tamaño de las partículas $\Delta\mathcal{F}(d)$, o, lo que es más conveniente, en función del logaritmo del tamaño, es decir, $\Delta\mathcal{F}(\log d)$, es necesario tomar en consideración la influencia del grado de dispersión sobre la magnitud de la energía superficial libre específica (de tensión interfacial) de las partículas de la fase dispersa σ. En el caso más simple en que las dimensiones de las partículas no influyen en el valor de σ, es decir, $\sigma(d) = \text{const}$, la curva de dependencia $\Delta\mathcal{F}(\log d)$ sólo existe un máximo (fig. VIII—1, curva 1). Dicho máximo de por sí no representa interés: no puede considerarse como barrera energética real del proceso de dispersión, por cuanto fue obtenido al imponer al sistema una condición esquematizada de dispersión, a saber, la conservación de su carácter monodisperso. Reviste mayor interés otro punto de la curva $\Delta\mathcal{F} \times (\log d)$, el de su intersección con el eje de abscisas, o sea, $\Delta\mathcal{F} = 0$ para $d = d^* = (\beta kT/\alpha\sigma)^{1/2}$; la región dispuesta a la derecha de este punto corresponde a estados termodinámicamente desventajosos del sistema, y la a la izquierda, a los termodinámicamente ventajosos.

La formación del sistema coloidal disperso de equilibrio que examinamos es posible a condición de que el valor de d^* se encuentre en aquella zona de disper-

sión en que el tamaño de las partículas d supera notablemente las dimensiones moleculares b: $d \gg b$, digamos, en la zona $d \geqslant (5...10)\, b$. Entonces, la condición de formación espontánea de un sistema liófilo y, correspondientemente, de su equilibrio termodinámico respecto a la fase macroscópica se puede escribir bajo el aspecto de criterio formulado por Rebínder y Schukin:

$$\mathrm{RS} = \frac{d^*}{b} = \sqrt{\frac{\beta kT}{\alpha b^2 \sigma}} = \sqrt{\frac{\beta' kT}{b^3 \sigma}} \gg 1. \qquad \text{(VIII—3)}$$

Este criterio es equivalente a la condición de dispersión espontánea de la fase macroscópica (VIII—1).

De este modo, para los valores positivos o suficientemente bajos pero finitos de σ, cuando $\sigma \leqslant \sigma_c$, o, lo que es lo mismo, para los valores del criterio $\mathrm{RS} \geqslant 5...10$, pueden aparecer espontáneamente, por dispersión de la fase macroscópica, sistemas dispersos liófilos termodinámicamente estables con una concentración considerable de las partículas de la fase dispersa las cuales, por su magnitud, superan sustancialmente las dimensiones moleculares. Por ejemplo, la formación de un sistema liófilo que contiene partículas de dimensiones

Fig. VIII—2. Reflexión de la luz desde la superficie interfacial en la proximidad de la temperatura crítica de mezclado

coloidales $d \sim 10^{-8}$m es posible para σ cuyo valor es, aproximadamente, de varias centésimas de mJ/m^2 (ergios/cm^2). Por cuanto el valor criterial de σ_c depende del tamaño d de las partículas (véase la relación (VIII—1)), la formación del sistema disperso con las dimensiones de las partículas mayores que 10^{-8}m es posible para otros valores de σ, respectivamente más bajos, y viceversa.

Cabe señalar que las evaluaciones dadas se refieren al caso de aparición de sistemas liófilos con una concentración lo suficientemente pequeña de las partículas de la fase dispersa, cuando el número de partículas $\mathcal{N}_1$ es mucho menor que el número de moléculas del medio de dispersión $\mathcal{N}_2$, y el coeficiente β constituye, aproximadamente, de 15 a 30. De acuerdo con las relaciones (VIII—1) y (VIII—3), los valores de σ_c y del criterio RS que determinan las condiciones de equilibrio de los sistemas liófilos y la posibilidad de su aparición espontánea a partir de la fase macroscópica dependen de la magnitud β, la cual disminuye con el aumento de la concentración de las partículas.

La condición de formación espontánea del sistema disperso liófilo y de su equilibrio respecto a la fase macroscópica se puede obtener también a partir de las consideraciones cinéticas, desde las posiciones de la teoría de las fluctuaciones. Este caso es conveniente analizar al tomar como ejemplo la formación del sistema disperso con un límite fácilmente movible de separación de las fases (líquido—líquido, líquido—vapor). La superficie del líquido no es absolutamente plana: como resultado de las fluctuaciones térmicas en ésta aparecen las llamadas ondas capilares. Como demostró en 1914 Mandelshtam, cerca de la temperatura crítica, por ejemplo, de mezclado absoluto de dos líquidos, la interfase adquiere una rugosidad netamente marcada, lo que se manifiesta, en particular, en una intensificación brusca de la dispersión de la luz reflejada de esta superficie (fig. VIII—2). El trabajo de formación, por fluctuación, en la superficie de una «prominencia» unitaria (digamos, en forma de semiesfera de radio r) la cual, acto seguido, se aislará como gota individual, es igual, aproximadamente a:

$$W(r) \approx 2\pi r^2 \sigma.$$

De conformidad con la teoría general de las fluctuaciones (véase el § 2 del capítulo V), el valor medio del cuadrado del radio $\overline{r^2}$ de estas fluctuaciones se define por la segunda derivada del trabajo de fluctuación por el parámetro fluctuante, es decir, por el radio r:

$$\overline{r^2} = \frac{kT}{d^2W(r)/dr^2} \approx \frac{kT}{\pi\sigma}, \qquad \text{(VIII—4)}$$

de donde

$$\sigma_c \approx \frac{kT}{\pi\overline{r^2}}. \qquad \text{(VIII—5)}$$

En esencia, la expresión (VIII—5) se asemeja a la (VIII—1) con una precisión hasta el coeficiente numérico: establece la misma relación entre las magnitudes σ_c, kT y r. Sin embargo, las evaluaciones de σ_c sobre la base de la ecuación (VIII—5) dan resultados rebajados debido a que dicha ecuación no tiene en cuenta una serie de otros factores, por ejemplo, el tiempo de espera (frecuencia) de las fluctuaciones de dimensiones dadas y, en correspondencia, el número (concentración) de tales partículas.

Para el examen de las condiciones de estabilidad de las partículas coloidales con respecto a su desmenuzamiento hasta tamaños moleculares es necesario analizar la dependencia $\Delta\mathcal{F}(d)$ para $d \to b$. Si el valor del parámetro σ no varía con la variación de d hasta dimensiones moleculares y el parámetro dado puede utilizarse, además, para describir el trabajo de dispersión, entonces, desde el punto de vista termodinámico, resulta más ventajosa la dispersión subsiguiente de las partículas hasta moléculas. No obstante, también en este caso, en un sistema real (no monodisperso) pueden engendrarse, por fluctuación, partículas coloidales dispersas con una distribución determinada por las dimensiones.

La dependencia entre la energía libre y las dimensiones de las partículas (en los sistemas monodispersos examinados) adquiere un aspecto sustancialmente distinto si durante la dispersión se observa un **incremento brusco de la energía superficial específica** σ. En este caso, en la curva de dependencia $\Delta\mathcal{F}(d)$ puede aparecer un mínimo para $d_m > b$, que corresponde al tamaño termodinámicamente más estable de las partículas de la fase dispersa (véase la fig. VIII—1, curva *2*). La existencia del mínimo significa que, desde el punto de vista termodinámico, resulta más ventajoso el estado del sistema en forma de dispersión microheterogénea con el tamaño (medio) de las partículas del orden de d_m. Dejando hasta los párrafos ulteriores el análisis de las condiciones y de las causas posibles de este aumento brusco de la magnitud σ durante el desmenuzamiento de las partículas de la fase dispersa, hagamos notar, preliminarmente, que en un sistema bicomponente semejante posibilidad se ofrece si se tiene una **asimetría** (difilia) marcadamente manifiesta de las moléculas de sustancia de la fase dispersa. Este factor es especialmente característico para los sistemas que contienen sustancias tensoactivas formadoras de micelas las cuales se analizan en detalles en el § 3 del capítulo dado. En los sistemas multicomponentes el brusco crecimiento de la energía superficial durante la dispersión, es decir, con el aumento de la superficie interfacial específica, puede relacionarse con la disminución de la adsorción de las sustancias tensoactivas si su contenido en el sistema es limitado.

§ 2. Emulsiones críticas como sistemas coloidales liófilos

Las propiedades peculiares de la sustancia en estado crítico cerca de la temperatura T_c de mezclado completo de dos fases en los sistemas líquido—vapor y líquido — líquido hace mucho han acaparado el interés de los científicos[1]. Una fuerte dispersión de la luz en tales sistemas inculcaba la idea d

[1]) Los últimos resultados en este campo vienen dados en [1, 2]

que para éstos era característica la estructura coloidal. Por primera vez, las premisas teóricas de existencia de sistemas bifásicos termodinámicamente estables (emulsiones críticas) a temperaturas un poco inferiores a T_c fueron analizadas por Volmer. Volmer sugirió que el sistema crítico representa una **disolución coloidal** sui géneris la cual, a diferencia de la total desintegración de la verdadera disolución, se caracteriza por una distribución determinada de las microgotas de la fase dispersa por las dimensiones. Utilizando para el análisis del sistema crítico relaciones termodinámicas ordinarias de las verdaderas disoluciones, Volmer obtuvo una función exponencial de distribución del número de gotas de la fase dispersa por las dimensiones $n(r)$:

$$n(r) \sim r^x \exp\left(-\frac{4\pi r^2 \sigma}{kT}\right), \qquad \text{(VIII—6)}$$

donde el exponente de la potencia x, en dependencia del esquema examinado, puede variar dentro de unos límites amplios (por ejemplo, desde 2 hasta 12), lo cual, desde luego, no ejerce una influencia de principio sobre los resultados. Ideas similares acerca de la naturaleza de la estabilidad de las emulsiones críticas en tanto sistemas microheterogéneos fueron enunciadas más tarde en los trabajos de Frenkel. Bond, Mayer y Rice. A este enfoque le corresponde la teoría — desarrollada por Rebínder y Schukin sobre la base de la consideración de las variaciones de la entropía del sistema— de los sistemas dispersos coloidales termodinámicamente estables que se forman como resultado de dispersión espontánea para los valores positivos lo suficientemente pequeños de σ (véase el § 1 del capítulo IV).

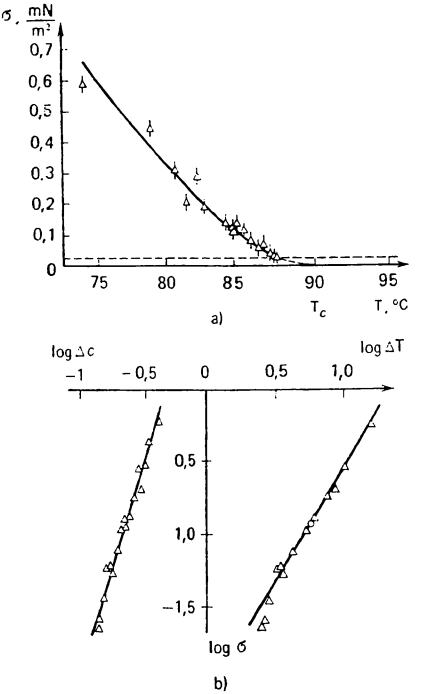


Fig. VIII—3. Variación de la tensión interfacial σ con la temperatura T (a) y del log σ en función del log ΔT (b) en el sistema tricosano—oxiquinolina [3]

Examinamos la formación de los sistemas críticos en el ejemplo de emulsiones críticas, por los datos de Schukin y Kochánova y col. [3].

En los sistemas bicomponentes, tales como tricosano — oxiquinolina, existe un punto crítico superior que corresponde a un valor determinado de la temperatura y de la composición del sistema. En este caso, el acercamiento al estado crítico por parte del sistema bifásico puede efectuarse a costa de la variación de la temperatura del sistema cuya composición es próxima a la crítica. De parámetro que caracteriza la desviación del sistema respecto al estado crítico puede servir la diferencia entre la temperatura crítica T_c y la del experimento T: $\Delta T = T_c - T$ o la diferencia de las composiciones de las fases Δc.

A medida que aumenta la temperatura del sistema y del acercamiento hacia T_c tiene lugar la disminución del valor de la tensión superficial σ en el límite de las fases coexistentes (líquido I — líquido II). En la fig. VIII—3, a se representa la dependencia σ (T) obtenida experimentalmente para el sistema

tricosano — oxiquinolina; en la fig. VIII—3, *b* los datos análogos se representan en coordenadas logarítmicas log σ — log Δ T y log σ — log Δ*c*. El carácter lineal nítidamente expresado de la dependencia log σ (log ΔT) permite evaluar por medio de extrapolación el valor de σ también a temperaturas muy próximas a T_c, o sea, en la región en que es difícil realizar experimentalmente las mediciones directas de la tensión interfacial sumamente pequeña. Al acercarse a la temperatura crítica el valor de σ constituye centésimas de mJ/m^2 y menos.

Paralelamente con la medición de la tensión interfacial se llevaban a cabo investigaciones de la estabilidad de las emulsiones en función de la temperatura; esta estabilidad se evaluaba por el «tiempo de vida» de la emulsión t_p (fig. VIII—4). Estas investigaciones experimentales demostraron que para los sistemas con una composición próxima a la crítica la estabilidad de las emulsiones

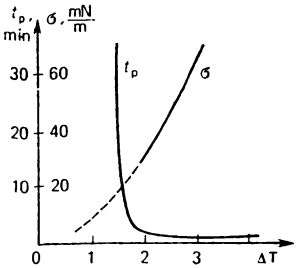


Fig. VIII—4. La tensión interfacial (σ) en el límite de dos líquidos y de la estabilidad de la emulsión (t_p) en función de la temperatura

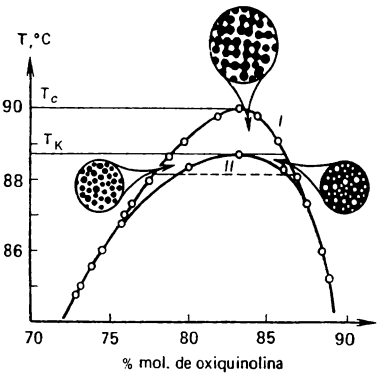


Fig. VIII—5. Diagrama de estado y el esquema de estructura en el sistema tricosano—oxiquinolina [3]

(de concentración notable) incrementa bruscamente y lega a ser ilimitadamente alta cuando el valor de la tensión superficial σ constituye, precisamente, varias centésimas partes de mJ/m^2, en correspondencia con las evaluaciones teóricas mencionadas con anterioridad.

En coordenadas temperatura — composición la zona de existencia de semejantes emulsiones críticas tiene la forma de una estrecha «hoz» en las proximidades de T_c (fig. VIII—5). Por encima, esta zona de sistemas de emulsión estables está limitada por la curva *I* de **solubilidad molecular** de los líquidos, y por debajo, por la curva *II* que se debe considerar como límite de **solubilidad coloidal**. La estructura del sistema en el interior de la hoz queda estable tanto si este sistema se forma por enfriamiento de la disolución homogénea (durante la transición «de arriba abajo»), como a resultas del acercamiento a éstos durante el calentamiento por el lado de la zona heterogénea (bifásica) («de abajo arriba»). Una parte de la hoz, más rica en líquido polar, corresponde a la emulsión directa de hidrocarburo en oxiquinolina saturada de este hidrocarburo como medio de dispersión; otra parte de la hoz corresponde a la emulsión inversa con la fase hidrocarbonada saturada de oxiquinolina como medio de dispersión. En cierta región de temperaturas (entre T_K y T_c) estas dos emulsiones coexisten simultáneamente, observándose aquí una transición ininterrumpida entre la emulsión directa y la inversa (para $T > T_c$ tiene lugar una transición ininterrumpida «habitual» entre dos disoluciones homogéneas). La determinación del tamaño de las partículas en las emulsiones críticas es un problema sumamente com-

plicado, en particular, debido a su alta concentración; a pesar de ello tales investigaciones se han realizado (por el método de dispersión de la luz), dando como evaluación de las dimensiones eficaces de las microgotas los valores del orden de varios centenares de Å.

Las consideraciones expuestas antes son válidas también para los sistemas de tres componentes, en los cuales dos de los tres componentes no se mezclan, pero cada uno de los mismos, formando pareja con el tercero, posee solubilidad ilimitada. En semejantes sistemas tricomponentes existe la línea de estados críticos que corresponde a la dependencia entre la composición crítica y la temperatura. En este caso, el acercamiento al estado crítico por parte del sistema bifásico puede efectuarse tanto a costa de la variación de la temperatura, como debido al cambio de la composición del sistema. En calidad de parámetro que caracteriza la desviación del sistema respecto al estado crítico, además de ΔT, puede intervenir también la longitud de la línea de conexión l que refleja la diferencia de las composiciones de las fases coexistentes en el diagrama de estado triangular (fig. VIII—6, *a*). A la condición de acercamiento al punto crítico de mezclado en el sistema de dos componentes $\Delta T \to 0$, cuando se examina la sección isotérmica del sistema de tres componentes, le corresponde $l \to 0$.

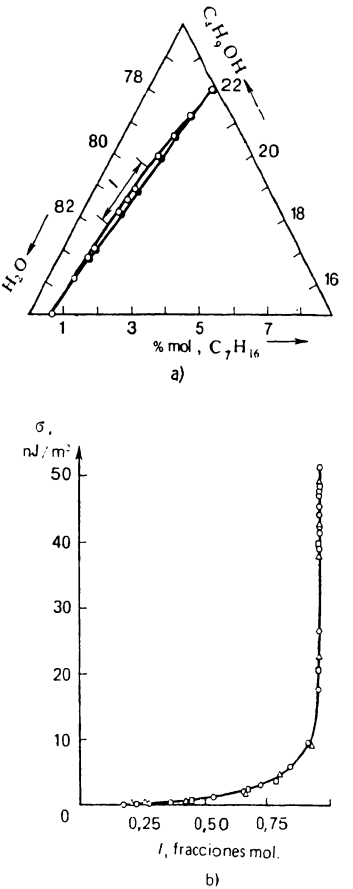


Fig. VIII—6. Diagrama de estado (*a*) del sistema trifásico agua — heptano — alcohol butílico terciario y dependencia de la tensión interfacial (*b*) en el límite agua—heptano respecto a la longitud de la línea de conexión l [3]

En la fig. VIII—6, *b* se representan los resultados de medición de σ en el límite de las fases coexistentes de equilibrio en el sistema agua — heptano — alcohol butílico terciario a 20 °C en función del valor de la línea de conexión l. En el intervalo de valores de l desde 0,999 hasta 0,181 partes molares (p.m.) el valor de σ disminuye en tres órdenes: al introducir en el sistema agua — heptano 0,183 p.m. de *terc*-butanol ($l = 0{,}181$ p.m.), los valores de σ en el límite interfacial disminuyen desde 50,8 hasta 0,01 mJ/m². En este caso, la disminución inicial de σ, aproximadamente, hasta 2 mJ/m², corresponde al aumento de la adsorción del butanol hasta el valor próximo a la magnitud $\Gamma_{máx}$. La subsiguiente caída de σ hasta valores sumamente pequeños (llegando hasta cero) está relacionada con el crecimiento del papel homogeneizante del *terc*-butanol, es decir, con el incremento de la solubilidad mutua de las fases. Para los valores tan pequeños de σ el límite macroscópico de la superficie de separación de las fases se convierte en inestable: se inicia el proceso de emulsificación espontánea.

§ 3. Formación de micelas en las disoluciones de sustancias tensoactivas

Los representantes típicos de los sistemas dispersos liófilos son las dispersiones micelares de las sustancias tensoactivas en las cuales a la par de moléculas individuales están presentes partículas coloidales (*micelas*), o sea, asociados de moléculas de sustancias tensoactivas con el grado de asociación (número de moléculas en la micela) lo suficientemente grande: $m = 20...100$ y más [4]. Durante la formación de semejantes micelas (esféricas) en un disolvente polar —agua— las cadenas hidrocarbonadas de las moléculas de sustancias tensoactivas se unen en un núcleo hidrocarbonado compacto, y los grupos polares hidratados orientados hacia el lado de la fase acuosa forman envoltura hidrófila (fig. VIII—7). Debido al carácter hidrófilo de la envoltura exterior que apantalla el núcleo hidrocarbonado contra el contacto con el agua, la tensión superficial en el límite micela — medio resulta rebajada hasta los valores de $\sigma \leqslant \sigma_c$, lo que condiciona, precisamente, la estabilidad termodinámica de los sistemas micelares respecto a la fase macroscópica de las sustancias tensoactivas.

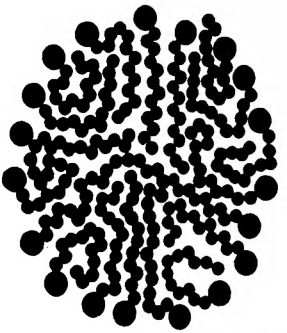


Fig. VIII—7. Representación esquemática de una micela de sustancia tensoactiva en el agua

Las dispersiones de micelas termodinámicamente estables pueden formarse, en determinadas condiciones, por vía de dispersión espontánea de la fase macroscópica de las sustancias tensoactivas (cristalina o líquida). Y aunque el estado de sustancia en la micela no siempre es por completo equivalente a la fase macroscópica, el grado lo suficientemente alto de asociación de las moléculas en las micelas permite considerarlas como partículas de una fase distinta en comparación con la disolución molecular. Las dispersiones micelares de las sustancias tensoactivas acusan propiedades inherentes a los sistemas dispersos coloidales: dispersión de la luz, viscosidad elevada, etc.

No todas las sustancias tensoactivas poseen la capacidad de formar micelas, sino solamente aquellas que tienen relaciones óptimas entre las partes hidrófoba (radical hidrocarbonado) e hidrófila (grupo polar) lo que se determina por la magnitud del *balance hidrófilo-lipófilo* (BHL) (véase el capítulo X, § 3). A las sustancias tensoactivas formadoras de micelas pertenecen sales sódicas, potásicas y amónicas de ácidos grasos con la longitud de la cadena C_{12-20}, alquilsulfatos, alquilbenzosulfonatos y otras sustancias tensoactivas sintéticas ionógenas y no ionógenas. Para estas sustancias la verdadera solubilidad, es decir, la concentración de equilibrio de la sustancia que se encuentra en disolución acuosa en la forma molecular (o iónica), no es grande, constituyendo para las sustancias tensoactivas ionógenas centésimas o milésimas partes de kmol/m^3 (mol/l), y para las no ionógenas puede ser todavía en uno o dos órdenes inferior.

En la propensión de las sustancias tensoactivas para formar sistemas micelares una función muy sustancial la desempeña la capacidad de los grupos polares de apantallar el núcleo hidrocarbonado contra el contacto con el agua. Esta capacidad viene determinada no solamente por las dimensiones propias de los grupos polares, sino también por su naturaleza (ionógena, no ionógena)

y el carácter de interacción con el disolvente, en particular, por la capacidad de hidratarse. Con la disminución del grado de asociación m disminuyen también las dimensiones de las micelas y, respectivamente, aumenta la proporción de la sustancia en la superficie de separación de la micela con la disolución, debido a lo cual debe disminuir el grado de apantallamiento del núcleo hidrocarbonado por los grupos polares. En otras palabras, al desmenuzamiento de las micelas le corresponde un brusco incremento del valor eficaz de σ a medida que disminuye su radio r (véase más detalladamente en el texto en gallarda en la pág. 249). Por esta razón, desde el punto de vista termodinámico, es más ventajosa la existencia de micelas de forma esférica con cierto grado óptimo de asociación de moléculas, de ordinario, un grado tal que corresponda a las partículas de dimensiones coloidales de radio r próximo a la longitud de la cadena hidrocarbonada l_{mol}. Por ejemplo, el diámetro de las micelas estables de oleato de sodio constituye, aproximadamente, 50 Å, lo que corresponde al grado de asociación de las moléculas m del orden de varias decenas.

La formación de micelas con grados de asociación m mucho mayores (con dimensiones mayores de $r > l_{mol}$), cuando se conserva la forma esférica, es termodinámicamente desventajosa, por cuanto debe acompañarse de incorporación del grupo polar al volumen de la micela. Como resultado, el grado de asociación de las moléculas en las micelas incrementa no a costa del aumento de las dimensiones de las micelas esféricas, sino a costa del cambio de su forma: transición a la estructura asimétrica.

El engendramiento en el medio de dispersión de partículas coloidales —micelas de sustancias tensoactivas— como resultado de la dispersión espontánea de la fase macroscópica o mediante la unificación (condensación) espontánea de moléculas individuales cuando aumenta el contenido en la disolución de sustancias tensoactivas, corresponde al cambio cualitativo del sistema: la transición del sistema macroheterogéneo o homogéneo a un sistema disperso coloidal microheterogéneo. Este cambio cualitativo viene acompañado de una variación brusca —que se registra experimentalmente— de las propiedades físico-químicas del sistema y que se manifiesta, en la mayoría de los casos, por la aparición de inflexiones características en las curvas de variación de los parámetros físico-químicos con la concentración de las sustancias tensoactivas.

Cuando el contenido de sustancias tensoactivas en la disolución crece por encima de cierta concentración crítica c_{cr} se observa un incremento considerable de la dispersión de la luz, lo que señala la aparición de una nueva fase dispersa coloidal; las isotermas de tensión superficial, en lugar de su marcha suave ordinaria descrita por la ecuación de Szyszkowski, ponen de manifiesto una inflexión para $c = c_{cr}$, y con el ulterior crecimiento de la concentración por encima de c_{cr} los valores de σ se mantienen, prácticamente, invariables (fig. VIII—8). De forma análoga, para $c = c_{cr}$ la inflexión aparece también en las curvas que caracterizan la conductibilidad eléctrica específica y equivalente (Λ) de las disoluciones de sustancias tensoactivas ionógenas en función de la concentración (fig. VIII—9), etc. La concentración c_{cr} por encima de la cual comienza la formación de micelas (se forma cierta cantidad de micelas que se registran experimentalmente) lleva el nombre de *concentración crítica de formación de micelas* (CCFM). Un cambio brusco de las propiedades del sistema sustancia tensoactiva — agua cerca de esta concentración crítica da la posibilidad de determinar con gran precisión —basándose en los puntos de inflexión de las dependencias respecto a la concentración de muchas magnitudes físico-químicas— los valores de CCFM [5—7].

En nuestro análisis de los problemas de formación de micelas nos detendremos, preferentemente, en aquellas regularidades de este proceso que son comu-

nes para las sustancias tensoactivas ionógenas y no ionógenas. La capacidad de las sustancias tensoactivas ionógenas de disociarse en el medio acuoso implica

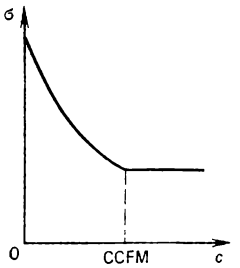


Fig. VIII—8. Isoterma de tensión superficial para las disoluciones acuosas de sustancias tensoactivas formadoras de micelas

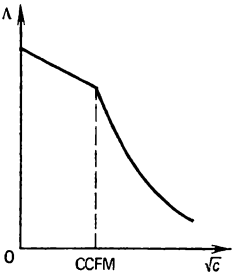


Fig. VIII—9. Variación de la conductibilidad eléctrica equivalente de las disoluciones acuosas de sustancias tensoactivas ionógenas con la concentración

la aparición de la carga en la superficie de la micela y, con ello, condiciona una serie de rasgos específicos de los sistemas que contienen dichas sustancias ionógenas.

3.1. Termodinámica de formación de micelas

En los sistemas termodinámicamente estables que contienen sustancias tensoactivas (STA) formadoras de micelas existe el equilibrio de la fase disperas —micelas— con la sustancia tensoactiva molecularmente disuelta, y en las condiciones de saturación, también con la fase macroscópica [8].

El equilibrio entre las micelas que contienen m moléculas de sustancia tensoactiva y la sustancia tensoactiva molecularmente disuelta, puede describirse, con un grado determinado de aproximación, a semejanza de una reacción química:

$$m\,[\mathrm{STA}] \rightleftarrows (\mathrm{STA})_m.$$

En este caso, de conformidad con la ley de acción de masas, tenemos:

$$K_{\mathrm{mic}} = \frac{n_{\mathrm{mic}}/\mathrm{N_A}}{c_{\mathrm{mol}}^{m}}. \qquad \text{(VIII—7)}$$

donde n_{mic} es la concentración de las micelas (el número de micelas en 1 m^3); c_{mol}, la concentración de la sustancia tensoactiva molecularmente disuelta, mol/m^3, y K_{mic}, la constante de equilibrio del proceso de formación de las micelas.

Para las sustancias tensoactivas ionógenas cuyas moléculas están disociadas en el agua en iones con iones contrarios univalentes es más correcto describir la formación de micelas con el grado de asociación m y la carga efectiva q valiéndose de la relación del tipo [9]:

$$K_{\mathrm{mic}} = \frac{n_{\mathrm{mic}}/\mathrm{N_A}}{c_{\mathrm{mol}}^{m} c_i^{q/e}} \qquad \text{(VIII—7a)}$$

donde c_i es la concentración de los antiiones en el sistema, y e, la carga del electrón.

Puesto que la concentración crítica de formación de micelas (CCFM) corresponde a cierto valor concreto de n_{mic} determinado por la precisión de los

métodos experimentales, la expresión (VIII—7a) da la siguiente dependencia entre c_{cr} = CCFM y la concentración del electrólito que tiene un ion idéntico con la molécula de la sustancia tensoactiva:

$$\log \text{CCFM} = k_1 - k_2 \log c_i, \qquad \text{(VIII—8)}$$

donde $k_1 = \frac{1}{m} \log \frac{n_{mic}}{N_A \cdot K_{mic}}$, y $k_2 = \frac{q}{me}$ es el grado de disociación de los grupos ionógenos de la micela. Esta expresión puede obtenerse también del análisis del trabajo de carga de las micelas.

Las investigaciones experimentales demuestran que el grado de asociación de las moléculas de sustancias tensoactivas en las micelas, como se ha señalado

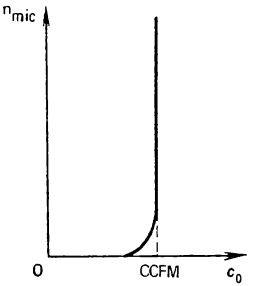


Fig. VIII—10. La concentración numérica de las micelas (n_{mic}) en función de la concentración total de las sustancias tensoactivas (c_0) en el sistema

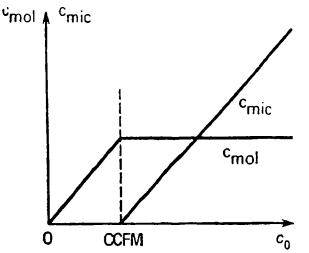


Fig. VIII—11. Variación del contenido de sustancias tensoactivas en las formas molecular (c_{mol}) y micelar (c_{mic}) durante el aumento de la concentración total de sustancias tensoactivas (c_0)

antes, crece con el aumento de la longitud de la cadena de 20 a 100 y más. Por consiguiente, la dependencia n_{mic} (c_0) (c_0 es la concentración total de la sustancia tensoactiva en el sistema) representa una parábola de grado muy alto, de modo que ésta puede considerarse como curva con la inflexión correspondiente a la CCFM (fig. VIII—10). Para concentraciones totales pequeñas de sustancias tensoactivas en el sistema $c_0 <$ CCFM toda la masa de la sustancia tensoactiva se encuentra en estado molecular disuelto y, prácticamente, en el sistema no hay micelas (fig. VIII—11). Cuando se alcanza la concentración crítica de formación de micelas, en una zona estrecha cerca de CCFM comienza la formación de micelas, de modo que, prácticamente, toda la sustancia nuevamente introducida pasa al estado micelar aumentando $c_{mic} = c_0 - c_{mol} = mn_{mic}/N_A$ (véase la fig. VIII—11), mientras que la concentración de la sustancia molecularmente disuelta queda casi invariable: $c_{mol} \approx$ const = CCFM; tampoco varía, en la práctica, el potencial químico de las moléculas de sustancias tensoactivas en el sistema.

Por cuanto el valor de σ se determina por la concentración de la sustancia tensoactiva en forma molecular llega a ser comprensible la invariabilidad práctica de σ cuando $c_0 >$ CCFM. De acuerdo con la ecuación de Gibbs $d\sigma = -\Gamma d\mu$, a la condición σ = const le corresponde la independencia del potencial químico respecto a la concentración cuando $c_0 >$ CCFM ($d\mu = 0$). Así, pues, se puede decir que la formación de micelas grandes en comparación con las moléculas implica el carácter no ideal peculiar expresado en forma límite de la disolución por encima de la CCFM.

La cantidad de sustancia en forma micelar $c_{mic} = mn_{mic}/N_A$ puede superar en varios órdenes su cantidad en forma de disolución molecular. Debido a

ello las micelas son un «depósito» sui géneris para el mantenimiento de la constancia de la concentración (y el potencial químico) de la sustancia tensoactiva en la disolución durante su consumo, por ejemplo, en los procesos de estabilización de soles, suspensiones y emulsiones, durante la utilización de las sustancias tensoactivas como componentes de detergentes, etc. (véase el capítulo X).

La combinación de una alta actividad superficial y de la posibilidad de obtener disoluciones con un contenido grande de sustancias tensoactivas a costa de la forma micelar de su existencia (a pesar de la baja solubilidad verdadera) es lo que condiciona, precisamente, el amplio empleo de las sustancias tensoactivas formadoras de micelas en las más diversas ramas de la economía nacional.

Unos datos importantes acerca de la naturaleza de los procesos de formación de micelas los aporta la variación de la CCFM con la temperatura. Cabe recordar que la CCFM corresponde a la existencia del equilibrio termodinámico entre micelas y moléculas, con la particularidad de que la CCFM corresponde a aquella concentración de la verdadera disolución, $c_{mol} = c_{cr}$, para la cual aparece un número determinado y susceptible de descubrirse experimentalmente de micelas en una unidad de volumen n_{mic}. Si se admite que esta concentración fijada de las micelas n_{mic}, así como el grado de asociación de las micelas m en la zona de la CCFM en cierto intervalo de temperaturas quedan aproximadamente constantes, siendo el coeficiente de actividad de la disolución molecular igual a la unidad, entonces, en correspondencia con los principios de la termodinámica, para la entalpía de la formación de micelas $\Delta\mathcal{H}_{mic}$, se puede escribir:

$$\Delta\mathcal{H}_{mic} = -RT^2 m \frac{d \ln c_{cr}}{dT}. \qquad \text{(VIII—9)}$$

Las numerosas investigaciones experimentales del proceso de formación de una serie de sustancias tensoactivas demostraron que los valores de $\Delta\mathcal{H}_{mic}$ son, habitualmente, pequeños y pueden ser positivos. Como quiera que el proceso espontáneo viene acompañado de disminución de la energía libre del sistema, resulta que los valores pequeños, sin hablar ya de los positivos, de $\Delta\mathcal{H}_{mic}$, permiten sacar la conclusión acerca del papel determinante de las **variaciones de la entropía** en el proceso espontáneo de formación de micelas; éstas son variaciones relacionadas, principalmente, con las particularidades de la estructura del disolvente: el agua (véase el § 2 del capítulo II).

La fuerza motriz de la formación de micelas, o sea, de la agregación de los radicales hidrocarbonados al núcleo de micela (al igual que de la salida de las moléculas de sustancia tensoactiva a partir del agua a la capa superficial durante la adsorción en el límite disolución acuosa — aire o disolución acuosa — hidrocarburo) es el aumento de la entropía del sistema en su totalidad a costa de la destrucción de las estructuras del tipo de «iceberg» del agua. Semejantes estructuras existen alrededor de los redicales cuando las moléculas de sustancia tensoactiva se encuentran en la disolución.

Las investigaciones de las dispersiones acuosas de las sustancias tensoactivas formadoras de micelas demostraron que la formación de micelas tanto por condensación de las moléculas en micelas, como por dispersión de la fase macroscópica puede efectuarse tan sólo por encima de cierta temperatura T_k que lleva el nombre de *punto de Krafft* (fig. VIII—12). Por debajo de la temperatura T_k la solubilidad de las sustancias tensoactivas es pequeña y resulta menor que la CCFM. En esta región de temperaturas existe un equilibrio entre los cristales (hidratos cristalinos) de jabón y la disolución verdadera de sustancia tensoactiva cuya concentración aumenta a medida que se eleva la temperatura. Esta es la razón de que en las disoluciones de sustancias tensoactivas

para las cuales el punto de Krafft se encuentra en la zona de temperaturas elevadas (por encima de 50...80 °C) en las condiciones ordinarias no se observa la formación de micelas.

Como resultado de formación de micelas la concentración total de las sustancias tensoactivas se acrecienta bruscamente. Por cuanto la solubilidad verdadera (molecular) de las sustancias tensoactivas se determina por el valor de la concentración crítica de formación de micelas (CCFM) y, prácticamente, no varía, el aumento del contenido de sustancia tensoactiva en la disolución, como hemos visto, viene condicionado por el incremento del número de micelas. En este caso, la solubilidad micelar aumenta bruscamente con la temperatura. Por esta causa, cerca del punto de Krafft es posible una transición continua

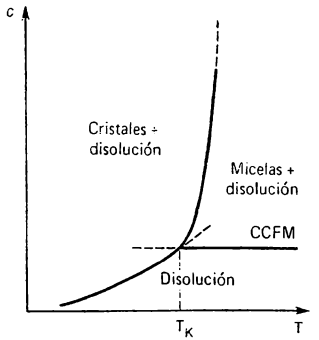


Fig. VIII—12. Diagrama de estado del sistema sustancia tensoactiva formadora de micelas—agua

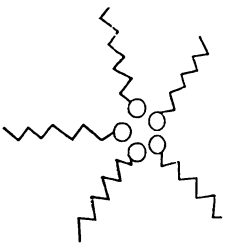


Fig. VIII—13. Representación esquemática de la micela de una sustancia tensoactiva en un disolvente no polar

desde el disolvente puro y la disolución verdadera hacia la micelar y, pasando por el sistema micelar, hacia los sistemas cristalinos líquidos de distinto tipo y los cristales hinchados de sustancias tensoactivas (véase el § 3.2).

Al igual que para las sustancias tensoactivas «ordinarias», durante el alargamiento de la cadena hidrocarbonada en un grupo CH_2 (véase el § 2 del capítulo II), la solubilidad molecular de las sustancias tensoactivas formadoras de micelas disminuye, mientras que su actividad superficial aumenta de 3 a 3,5 veces. Por cuanto en las cercanías del punto de Krafft el valor de la concentración crítica de formación de micelas se diferencia poco de la solubilidad molecular, en el interior de la serie homóloga dada la CCFM disminuye también de 3 a 3,5 veces, aproximadamente, al pasar a cada homólogo siguiente. Para las sustancias tensoactivas formadoras de micelas, al igual que para las «ordinarias», la disminución máximamente posible de la tensión superficial de sus disoluciones acuosas en el límite con el aire dentro de los marcos de la serie homóloga dada resulta prácticamente constante.

Para todas las sustancias formadoras de micelas la concentración crítica de formación de micelas se encuentra en la región de valores pequeños (de 10^{-5} a 10^{-2} kmol/m^3), es decir, al equilibrio micelas $\rightleftarrows$ disolución le corresponden concentraciones bajas de las disoluciones moleculares. Como se ha señalado en el § 1, este hecho evidencia que la existencia de partículas con las dimensiones d que se diferencian de las de las micelas d_m es desventajosa desde el punto de vista termodinámico. En otras palabras, la transición desde las partículas con las dimensiones d_m hacia las partículas con $d < d_m$ viene acompañada de incremento de la energía libre del sistema, y en la curva de dependencia $\Delta\mathcal{F}$ (log d), para $d = d_m$, se tiene un mínimo situado en la zona coloidal de dispersión (véase la fig. VIII—13).

De conformidad con lo expuesto en el § 1, el aumento de $\Delta\mathcal{F}$ para $d < d_m$ puede condicionarse por el brusco crecimiento de la tensión superficial cuando $d \to b$ (b designa las

dimensiones moleculares). Teniendo en cuenta la asimetría de la estructura de las moléculas de sustancias tensoactivas se puede, en correspondencia con las ideas desarrolladas por Reich, evaluar con aproximación el aumento de la tensión superficial en el límite de las micelas esféricas con la disolución cuando su tamaño disminuye. Insertemos el esquema de semejante cálculo propuesto por A.V. Pertsov.

Supongamos que cada grupo polar es capaz de «apantallar» el núcleo hidrocarbonado contra el contacto con el agua en un área determinada $s_{g.p}$ cuya magnitud depende no solamente de las dimensiones propias del grupo polar, sino también del carácter de su interacción con el disolvente (hidratación). El valor de σ en el límite micela—medio se determinará por el grado de apantallamiento del núcleo hidrocarbonado: es tanto mayor cuanto menor es el grado de apantallamiento.

Si se admite que el núcleo hidrocarbonado de la micela es próximo por su densidad a la fase de volumen del hidrocarburo correspondiente, entonces una micela esférica con el radio del núcleo igual a r_1 contiene $m = \frac{4\pi r_1^3}{3V_1} N_A$ moléculas (y la misma cantidad de grupos polares); aquí m es el grado de asociación de las moléculas en la micela, y V_1, el volumen molar del hidrocarburo correspondiente. En este caso, la porción de superficie de la micela en la cual la parte hidrocarbonada está apantallada contra el contacto con el agua constituirá

$$\frac{ms_{g.p}}{S_1} \approx \frac{4\pi r_1^3 N_A s_{g.p}}{3V_1 4\pi r_1^2} = \frac{r_1 s_{g.p} N_A}{3V_1}$$

(S_1 es la superficie total de la micela esférica de radio r_1) y disminuirá con la disminución de las dimensiones de la micela. De aquí se puede apreciar en qué medida debe crecer el valor de σ con la disminución de r_1. Supongamos que la magnitud de σ de la parte no apantallada de la superficie se aproxima al valor de la tensión interfacial en el límite hidrocarburo—agua ($\sigma_0 \sim 30 \ldots 50$ mJ/m^2) y en la parte «apantallada» es mucho menor que este valor. Entonces, el valor eficaz «medio» de la energía superficial específica de la partícula σ_{mic} es igual a

$$\sigma_{mic} \approx \sigma_0 \left(1 - \frac{r_1 s_{g.p} N_A}{3V_1}\right) \qquad \text{(VIII—10)}$$

y con la disminución de las dimensiones de las partículas puede aumentar bruscamente desde valores pequeños (por ejemplo, centésimas partes de mJ/m^2 para los sistemas termodinámicamente estables) hasta magnitudes conmensurables con σ_0, o sea, hasta decenas de mJ/m^2.

Respectivamente, poseen la capacidad de formar micelas las sustancias tensoactivas las cuales, a la par de un radical hidrófobo bien desarrollado tienen un fuerte grupo polar o varios grupos polares susceptibles de apantallar el núcleo hidrocarbonado en un área $s_{g.p}$ lo suficientemente grande. En este sentido, son fuertes los grupos polares de las sustancias tensoactivas ionógenas, por ejemplo, tales como $-COO^-$, $-SO_3^-$, $-OSO_3^-$, $-NH_3^+$, que debido a su fuerte capacidad de hidratación poseen también una gran capacidad de apantallamiento. Entre las sustancias tensoactivas no ionógenas son propensas a la formación de micelas aquellas cuyas moléculas contienen un número considerable de grupos polares (sustancias polioxietiladas, derivados de los sacáridos, glucósidos, etc.). Las sustancias tensoactivas no ionógenas con un pequeño grupo polar —alcoholes de la serie grasa—son incapaces de formar dispersiones micelares. Las pequeñas dimensiones del grupo —OH y su capacidad de hidratación relativamente débil hacen imposible el apantallamiento necesario de la superficie del núcleo hidrocarbonado, y como resultado los alcoholes son incapaces de formar micelas. La energía superficial de las micelas de las sustancias tensoactivas se ha examinado recientemente en los trabajos de Tanford, Ruckenstein y otros [10, 13].

Para muchas sustancias tensoactivas no ionógenas que son líquidos el punto de Krafft falta. Para éstas es más característico otro límite de temperatura: el *punto de enturbiamiento*. Aquí, el enturbiamiento intenso está relacionado con el aumento del tamaño de las micelas y con la estratificación del sistema en dos fases debido a la deshidratación de los grupos polares de las micelas a temperaturas elevadas.

3.2. Dispersiones concentradas de sustancias tensoactivas formadoras de micelas

En el amplio intervalo de concentraciones por encima de la concentración crítica de formación de micelas (CCFM) las moléculas de sustancias tensoactivas se agregan en micelas esféricas: las llamadas *micelas de Hartley—Rebinder*.

En este caso, el núcleo hidrocarbonado de la micela es líquido, aunque se diferencia del estado líquido de la fase volumétrica del hidrocarburo correspondiente, por ejemplo, de las gotas de emulsión. El núcleo se encuentra en estado semejante a líquido. Indican a lo dicho la formación de micelas mixtas con diferentes aditivos (incluso para diferencias considerables en las dimensiones de las moléculas que forman semejantes micelas), así como la disolución en los núcleos hidrófobos de las micelas de hidrocarburos líquidos insolubles en agua, o sea, el fenómeno de solubilización (véase el § 4).

A medida que crece el contenido de sustancia tensoactiva en la disolución, para $c_0 >$ CCFM, a la par de aumentar la concentración de las micelas esféricas tiene lugar, paulatinamente, el cambio de su forma; las micelas esféricas se transforman en anisométricas elipsoidales y cilíndricas, y, después, en micelas en forma de bastón, en forma de cinta y laminares con asimetría bien marcada; en estas micelas las cadenas hidrocarbonadas se disponen de modo cada vez más ordenado (paralelamente unas a otras). En este caso, a cada valor de la concentración corresponde el equilibrio termodinámico:

$$\text{micelas esféricas} \rightleftarrows \text{micelas anisométricas} \rightleftarrows \text{micelas en forma de cinta}$$

La aparición en la disolución de partículas coloidales anisométricas cuya existencia sugirió por primera vez McBain se registra experimentalmente por una serie de métodos: ópticos, roentgenográficos y reológicos. Así, por ejemplo, durante la fluencia de las disoluciones de sustancias tensoactivas que contienen *micelas de McBain* se observan desviaciones respecto a la ecuación de Newton (véase el capítulo XI). La estructura de las micelas en forma de cinta y laminares formadas por las moléculas de sustancias tensoactivas empaquetadas paralelamente es idéntica a la de una capa bimolecular. Las propiedades superficiales de las micelas anisométricas (y, en particular, de las en forma de cinta) resultan disímiles en diferentes sectores; en los sectores planos en que la densidad de los grupos polares es más alta que en los sectores terminales, el núcleo hidrocarbonado se encuentra apantallado en mayor medida contra el contacto con la fase acuosa, mientras que los sectores terminales acusan menor hidrofilia que los planos. Con el sucesivo aumento del contenido total de sustancias tensoactivas en el sistema (o, lo que es lo mismo, con la disminución del contenido de agua) disminuye la movilidad de las micelas y tiene lugar su «enganchamiento», en primer lugar, por sus sectores terminales; Z. N. Márkina y col. demostraron que en este caso se forma una red volumétrica, o sea, una estructura de coagulación (gel) con las propiedades mecánicas características para tales estructuras: plasticidad, resistencia mecánica, tixotropía (véase el capítulo XI).

Los sistemas de este tipo con la disposición ordenada de las moléculas que poseen anisotropía óptica y propiedades mecánicas intermedias entre las de líquidos verdaderos y de sólidos se denominan, con frecuencia, *cristales líquidos*.

Con la sucesiva eliminación del medio de dispersión el gel se transforma en fase macroscópica sólida: cristal (hidrato cristalino) de jabón que, como demuestra el análisis roentgenográfico, tiene una estructura laminar característica. De este modo, el sistema sustancia tensoactiva—agua, al variar el contenido de componentes, puede transformarse en diferentes estados, desde un sistema homogéneo (disolución molecular de sustancia tensoactiva), pasando por la etapa de un sistema coloidal liófilo, hasta un sistema macroheterogéneo (cristales de jabón en agua). En estas condiciones, a los diferentes estados del

sistema corresponde un determinado equilibrio termodinámico:

$$\text{disolución verdadera} \rightleftarrows \underbrace{\text{micelas esféricas en disolución} \rightleftarrows \text{micelas anisométricas}}_{\text{Sistema coloidal}} \rightleftarrows \text{gel} \rightleftarrows \text{cristales} \rightleftarrows \text{disolución verdadera}$$

En igual medida, se puede considerar también la transición inversa desde un sistema macroheterogéneo (cristales de sustancia tensoactiva en agua), pasando por la etapa de formación de un gel y de su dispersión espontánea, hacia la aparición de sistemas micelares a las temperaturas superiores al punto de Krafft. En este caso, a la aparición de la disolución coloidal precede el hinchamiento de los cristales de jabón a medida que el agua penetra entre los planos formados por los grupos polares (que se someten a una fuerte hidratación). Para una dilución suficiente del sistema, bajo la acción del movimiento térmico tiene lugar el desprendimiento a partir del cristal de partículas individuales, por ejemplo, de láminas (dispersión espontánea) que forman primeramente micelas en forma de cinta y, después, a medida que disminuye el contenido total de sustancia tensoactiva, micelas cilíndricas, elipsoidales y, luego, esféricas.

3.3. Formación de micelas en medios no acuosos

Análogamente a como en las disoluciones acuosas de sustancias tensoactivas aparecen micelas con la orientación de los grupos polares hacia el lado de la fase acuosa, en las disoluciones de sustancias tensoactivas en hidrocarburos pueden formarse micelas con la orientación opuesta de las moléculas (fig. VIII—13). Durante la formación de *estas micelas* los grupos polares se agregan en un núcleo hidrófilo («oleófobo»), y los radicales hidrocarbonados orientados hacia el lado del medio no polar afín a éstos forman una envoltura oleófila que apantalla la parte hidrófila interior de la micela contra el contacto con el medio hidrocarbonado. Las sustancias tensoactivas que forman micelas en disolventes no polares son, por regla general, insolubles en agua; el balance de las propiedades hidrófilas y oleófilas de sus moléculas está desplazado bruscamente hacia el lado de la oleofilia. El grado de asociación m de las moléculas en las micelas inversas resulta mucho más bajo que en las micelas directas. Este hecho viene motivado, en una medida considerable, por las causas «geométricas»: en el caso en cuestión el núcleo de las micelas consta de grupos polares pequeños en comparación con los radicales hidrocarbonados. Esta es la razón de que el grado de apantallamiento del núcleo necesario para asegurar la estabilidad termodinámica de las micelas se alcanza con menores grados de asociación, es decir, con un número menor de grupos oleófilos en la superficie de la micela.

Durante la formación de micelas en los medios no acuosos es sustancial el papel perteneciente a la polaridad (no polaridad) del disolvente que determina la intensidad de la interacción de sus moléculas con la parte polar y no polar de las moléculas de sustancia tensoactiva. Para la formación de micelas es preciso que el medio sea un «buen disolvente» sólo para los radicales hidrocarbonados. En los medios igualmente afines a ambas partes de las moléculas difílicas de sustancias tensoactivas no tiene lugar la formación de micelas, y en tales medios las sustancias tensoactivas revelan tan sólo su solubilidad verdadera. De ejemplo de semejantes medios pueden servir los alcoholes inferiores que intervienen como buenos disolventes tanto para la parte polar, como para la no polar de las moléculas de sustancias tensoactivas.

A diferencia del medio acuoso, la formación de micelas en los medios no polares tiene la naturaleza no entrópica, sino de «fuerza»: ésta consiste en que es ventajoso sustituir el enlace grupo polar—hidrocarburo (durante la disolución molecular) por el enlace entre los grupos polares cuando éstos se agregan en el núcleo de la micela. La ganancia energética del sistema durante la agregación de los grupos polares es tan sustancial que incluso para las más pequeñas concentraciones de las verdaderas disoluciones la sustancia tensoactiva puede encontrarse no en forma de moléculas individuales, sino en forma de pequeños asociados premicelares.

§ 4. Solubilización en las disoluciones de las sustancias tensoactivas formadoras de micelas; formación de microemulsiones

En el párrafo anterior se han examinado los sistemas coloidales liófilos de dos componentes: las dispersiones de las sustancias tensoactivas formadoras de micelas. La introducción en el sistema del tercer componente, en dependencia de su naturaleza, puede dificultar la formación de micelas, o bien (lo que se observa con mayor frecuencia) contribuir a este proceso. La asociación de las moléculas de sustancias tensoactivas en micelas se inhibe cuando en la disolución acuosa de una sustancia tensoactiva se introducen cantidades considerables de sustancias orgánicas polares, por ejemplo, alcoholes inferiores. Dichas sustancias aumentan la solubilidad molecular de las sustancias tensoactivas y, debido a ello, dificultan la formación de micelas. Ahora bien, la introducción de estas mismas sustancias, pero en pequeñas cantidades y, especialmente, la adición de hidrocarburos no polares, conduce a cierta disminución de la concentración crítica de formación de micelas, es decir, facilita la formación de las micelas. En este caso varía sustancialmente la estructura de las micelas: el tercer componente introducido como adición entra en la composición de la micela. Como resultado, los **hidrocarburos** prácticamente insolubles en agua pura se **disuelven en las dispersiones micelares** de las sustancias tensoactivas. Este fenómeno, el de inclusión en la composición de las micelas de un tercer componente insoluble o débilmente soluble en el medio de dispersión, se denomina *solubilización* [14]. Se diferencia la *solubilización directa* (en las dispersiosnes acuosas de las sustancias tensoactivas) y la *solubilización inversa* (en los sistemas hidrocarbonados).

Analicemos las leyes generales de este proceso tomando como ejemplo la solubilización directa durante la introducción de hidrocarburos y alcoholes en la dispersión acuosa de las sustancias tensoactivas formadoras de micelas, basándonos en los datos de las investigaciones detalladas de Z. N. Márkina. Como se conoce, la solubilidad de los hidrocarburos en agua es muy pequeña, constituyendo, por ejemplo, para el octano 0,0015%. Al mismo tiempo, en una disolución al 10% de oleato de sodio es posible disolver, aproximadamente, 2% de octano, es decir, el valor eficaz de solubilidad de este hidrocarburo incrementa más que en tres órdenes. Cuantitativamente, la capacidad de solubilización puede caracterizarse por la magnitud de la *solubilización relativa s*, o sea, por la relación del número de moles de la sustancia solubilizada N_{sol} al número de moles de sustancia tensoactiva que se encuentra en estado micelar N_{mic}:

$$s = N_{sol}/N_{mic}.$$

En la fig. VIII—14 se ilustran las dependencias obtenidas por Márkina y col. de la solubilización relativa *s* del octano (curva *1*) y del ciclohexano (curva *2*) respecto a la concentración de la sustancia tensoactiva (oleato de sodio)

por encima del valor de la CCFM. Estos datos demuestran que para las concentraciones de las sustancias tensoactivas correspondientes a la zona de existencia de micelas esféricas (vienen marcadas por las flechas), el valor de la solubilización relativa de los hidrocarburos es constante; a la temperatura de 6 a 20 °C este valor constituye para el octano cerca de 0,5 mol, y para el ciclohexano, cerca de 1,2 mol de hidrocarburo por un mol de jabón micelar (un mol de sustancia tensoactiva). Al aumentar la concentración de la sustancia tensoactiva —en la zona de existencia en la disolución de micelas anisométricas— tiene lugar un crecimiento brusco de la solubilización relativa que se acompaña de variación de la estructura de las micelas: las micelas anisométricas vuelven a transformarse en esféricas. Este hecho es evidenciado, en particular, por los resultados de las investigaciones reológicas de tales sistemas: simultáneamente con el crecimiento de la solubilización relativa se observa una brusca disminución de la viscosidad, a veces, en dos órdenes de magnitud; en este caso, el comportamiento reológico llega a ser típico para los líquidos newtonianos. Este fenómeno está relacionado con el hecho de que en presencia de hidrocarburo las micelas esféricas pueden tener un diámetro que supere la longitud duplicada de la cadena de la molécula de sustancia tensoactiva, por cuanto el «corazón» de la micela está relleno de hidrocarburo (fig. VIII—15).

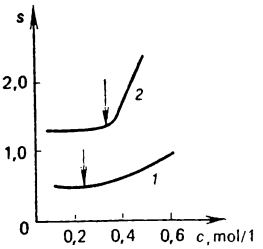


Fig. VIII—14. Variación de la solubilización relativa s del octano (curva *1*) y del ciclohexano (curva *2*) con la concentración del oleato de sodio por encima de la concentración crítica de formación de micelas [15]

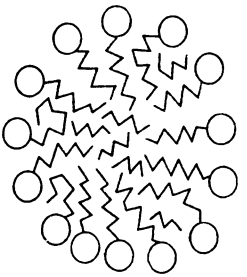


Fig. VIII—15. Representación esquemática de la solubilización del hidrocarburo en una micela directa

La distribución de la sustancia que se solubiliza entre las micelas y la disolución molecular en las condiciones en que no se tiene un exceso de dicha sustancia solubilizada (no hay contacto con la fase hidrocarbonada volumétrica) se determina por el trabajo de salida de las moléculas de hidrocarburo desde el agua hacia el núcleo de la micela. En este caso, como fuerza motriz de la solubilización, al igual que de la formación de micelas, intervienen las interacciones hidrófobas.

Durante el contacto de la disolución micelar con la fase macroscópica del hidrocarburo (cuando se tiene un exceso de sustancia que se solubiliza) se establece una distribución de equilibrio del hidrocarburo entre su fase macroscópica, la verdadera disolución acuosa y las micelas.

En este caso la dependencia de la solubilización respecto a la temperatura puede describirse de la siguiente forma:

$$\frac{d \ln s}{dT} = \frac{\Delta \mathscr{H}_{sol}}{RT^2}, \qquad \text{(VIII—11)}$$

donde $\Delta \mathscr{H}_{sol}$ es la entalpía de la solubilización determinada por la energética de la transición del hidrocarburo de su fase macroscópica a las micelas

y por la reestructuración de las propias micelas durante la solubilización.

La entrada de los hidrocarburos durante la solubilización en el volumen del núcleo hidrocarbonado de la micela se confirma por investigaciones especiales en las que se recurre a los métodos espectroscópicos y radioespectroscópicos modernos. En los núcleos de las micelas inversas —durante la solubilización inversa— lo que permite explorar el estado de agua incorporada al núcleo es la observación de la movilidad de los protones por el método de resonancia magnética nuclear.

Unos fenómenos característicos se observan durante la solubilización de algunos colorantes poco polares cuyos espectros de absorción son distintos en los medios polares y no polares. Para las concentraciones pequeñas de sustancias tensoactivas (por debajo de la concentración crítica de formación de micelas), cuando el colorante se encuentra en fase acuosa, el espectro de absorción de la disolución corresponde a la capacidad de absorción del colorante en el medio acuoso (por ejemplo, para la rodamina 6G el máximo de absorción se observa a 590 nm). Por encima de la concentración crítica de formación de micelas la totalidad del colorante, prácticamente, se solubiliza y cambia el espectro de absorción por uno característico para el medio hidrocarbonado (en el caso de rodamina desaparece la banda de absorción de 590 nm, y la disolución cambia el color frambuesa por anaranjado). Esta circunstancia permite, en particular, al pasar por la concentración crítica de formación de micelas, determinar su valor, basándose en la variación de las características espectrales de la disolución. La variación de las características espectrales del colorante durante la solubilización demuestra que éste se localiza en el núcleo hidrocarbonado.

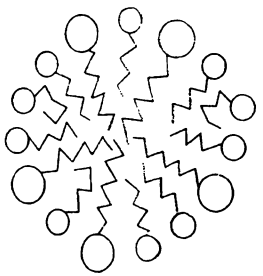


Fig. VIII—16. Representación esquemática de una micela mixta

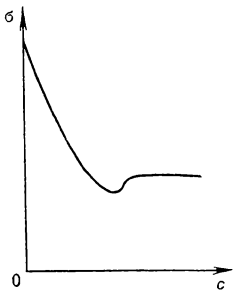


Fig. VIII—17. Isoterma de tensión superficial de la disolución de una sustancia tensoactiva formadora de micelas que contiene impurezas tensoactivas que se solubilizan

Un carácter algo distinto reviste la solubilización de **sustancias orgánicas polares**, incluyendo también sustancias tensoactivas que no forman micelas. La existencia en las moléculas de tales sustancias de partes polar y no polar conduce a que las moléculas que se «solubilizan» pueden incluirse en la estructura de la micela, en una u otra geometría específica, a la par de las moléculas de sustancia tensoactiva formadora de micelas. Como resultado, se crean micelas de composición mixta (fig. VIII—16).

Si una sustancia fuertemente tensoactiva que se solubiliza se encuentra en el sistema en forma de impureza pequeña, en la curva de dependencia de tensión superficial respecto a la composición puede observarse un mínimo (fig. VIII—17). La aparición de este mínimo está relacionada con la solubilización de la impureza cuando las concentraciones del componente principal son algo por encima de la concentración crítica de formación de micelas; la dismi-

nución de la concentración de la impureza en la disolución como resultado de l solubilización provoca la disminución de la magnitud de su adsorción y, com consecuencia de ello, el crecimiento de la tensión superficial al aumentar l concentración del componente principal (sustancia tensoactiva) por encima d la concentración crítica de formación de micelas.

La orientación y la concentración de las moléculas de sustancias solubili zadas en las micelas puede acarrear una variación sustancial de la cinética de l interacción química de las moléculas solubilizadas entre sí y con otras sustar cias disueltas en el medio. En algunos casos la solubilización viene acompañad de considerable aumento de la velocidad de la interacción química lo que cons tituye la base de una nueva dirección de la cinética química: la *catálisis micelar* que se desarrolla por I. V. Berezin y col., así como por otras colectividades quí micas [16]. El fenómeno de solubiliza ción desempeña un papel important en los procesos de *polimerización e emulsión* de los hidrocarburos no satu rados durante la síntesis de los *látex* o sea, de las dispersiones acuosas d los cauchos; en este caso, el proceso d polimerización se desarrolla en lo fun damental precisamente en las micela que contienen el hidrocarburo solubi lizado, y no en las gotas de emulsió del hidrocarburo [17].

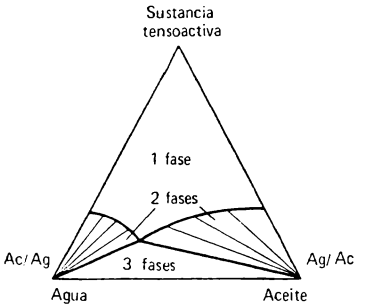


Fig. VIII—18. Diagrama de estado del sistema tricomponente agua—sustancia tensoactiva—hidrocarburo

Como se ha señalado antes, l solubilización puede ser directa (absor ción de los hidrocarburos por las mice las en dispersiones acuosas) e invers (absorción del agua por las micelas e el medio hidrocarbonado). Como resultado, en el diagrama de estado de siste mas tricomponentes agua — sustancia tensoactiva —hidrocarburo pueden apare cer, en dependencia de la temperatura, regiones más o menos anchas de sistema micelares solubilizadas directas e inversas (hasta cristalinos líquidos) co complejas transiciones entre los mismos (fig. VIII—18); al estudio de tales siste mas se dedicaron investigaciones fundamentales de las relevantes escuela químico-coloidales, especialmente, en Escandinavia y Japón (S. Friberg, F Ekwall, P. Stenius, I. Danielsson, K. Shinoda, B. Tamamushi, M. Nakagaki) Una diversidad complementaria la introduce en los diagramas de estado e cuarto componente, por ejemplo, el alcohol [8, 11—13].

Para altas concentraciones de sustancias tensoactivas y para grandes valo res de la solubilización relativa *s* las dimensiones de las micelas llegan a se considerables. Semejantes sistemas termodinámicamente estables suelen denc minarse microemulsiones Winsor P., Lindman B. Las investigaciones de los últi mos años han demostrado que en unas condiciones determinadas, preferente mente, en los mencionados sistemas de cuatro componentes, pueden engendrars sistemas de microemulsiones específicos con una tensión interfacial en los lími tes de separación extraordinariamente pequeña [18, 19].

Tales **sistemas de microemulsiones de cuatro componentes** que incluye sustancias tensoactivas formadoras de micelas, una sustancias tensoactiva ord nariа (las más de las veces se trata de alcoholes $C_5...C_{12}$), un hidrocarburo y agua así como sistemas de **cinco componentes** que, además de las sustancias enume radas, contienen también electrólitos, han adquirido en los últimos años un importancia especial en relación con el problema del aumento del rendimient

de los estratos en petróleo acerca del cual hablamos en el capítulo III (Shah D., Wade W., Schechter P.) La regulación fina de la polaridad del medio de dispersión a costa de la variación de la concentración de los componentes, de la longitud de la cadena del hidrocarburo y del alcohol, así como de la naturaleza (del balance hidrófilo-lipófilo) de la sustancia tensoactiva formadora de micelas permite en estos casos obtener tanto microemulsiones directas, como inversas. Las mismas pueden encontrarse en equilibrio con la fase macroscópica: la disolución molecular de la misma composición que la de la fase dispersa de la microemulsión. Análogamente al caso de sistemas críticos bicomponentes (véase el § 2), por la elección correspondiente de la composición aquí se logra obtener microemulsiones: inversas y directas, en equilibrio unas con otras y, además, con el medio de dispersión de polaridad intermedia. Semejantes sistemas de microemulsiones pueden formar el límite de separación de fase con una tensión superficial muy pequeña tanto con el agua que contiene una concentración determinada de sales, como con el hidrocarburo. Con este fin, es necesario alcanzar un balance tal de las interacciones moleculares en los volúmenes y en el límite de las fases que la sustancia tensoactiva revele una actividad superficial aproximadamente idéntica durante la adsorción, en el límite, a partir de ambas fases: la de agua y la de aceite.

La aplicación de tales sistemas, las llamadas *disoluciones micelares*, para aumentar la extracción del petróleo consiste en que su volumen determinado se introduce en pozos auxiliares dispuestos alrededor del pozo de explotación a cierta distancia de éste; en dichos pozos auxiliares se inyecta después agua que contiene una cantidad necesaria de electrólito. Al pasar a través de la roca petrolífera esta microemulsión que incluye concentraciones considerables de sustancia tensoactiva parece como si «lavase» el petróleo desde la roca, desalojándolo hacia el pozo de explotación. El mecanismo de esta acción de los sistemas de microemulsiones queda todavía sin descubrir. Las últimas investigaciones en esta dirección permiten considerar que precisamente los bajos valores de la tensión superficial entre las peculiares fases de esta disolución que atraviesa el estrato condicionan la emulsificación de las películas de petróleo y su separación desde la roca [11].

§ 5. Sistemas coloidales liófilos en las dispersiones de sustancias macromoleculares

La capacidad para la agregación en disoluciones y para la formación de sistemas coloidales liófilos termodinámicamente estables es inherente no sólo a las moléculas asimétricas por su estructura de sustancias tensoactivas con bajo peso molecular, sino también a los compuestos macromoleculares, en especial, a aquellos en cuyas moléculas existen partes que se diferencian bruscamente por su polaridad. Las propiedades de los sistemas que aparecen en este caso son próximas a las de los sistemas micelares creados por sustancias tensoactivas de bajo peso molecular, a pesar de que aquí las partículas individuales pueden formarse cuando se agregan tan sólo varias moléculas grandes; en muchas ocasiones, por ejemplo, en las disoluciones de proteínas globulares, también las macromoléculas unitarias se comportan como partículas muy próximas por sus propiedades a las micelas de las sustancias tensoactivas. Un examen completo de las propiedades de las disoluciones de compuestos macromoleculares, incluyendo también los sistemas coloidales liófilos formados por dichos compuestos, constituye apartados independientes de la química física de las disoluciones y de la físico-química de los compuestos macromoleculares y, habitual-

mente, no se incluye en los cursos modernos de química coloidal. Sin embargo, en los marcos del curso dado, es racional insertar una descripción breve de las condiciones de formación, estructura y propiedades de semejantes sistemas comparándolos con los sistemas coloidales formados por las sustancias con bajo peso molecular.

Como se conoce, los compuestos macromoleculares son capaces de formar disoluciones moleculares que están en equilibrio termodinámico y acusan propiedades termodinámicas especiales debidas a la flexibilidad de las cadenas de macromoléculas que poseen gran cantidad de conformaciones. Al mismo tiempo, las investigaciones de los últimos años han demostrado que para estos sistemas es característico el desarrollo de los procesos de asociación de las macromoléculas en las disoluciones; en dependencia del carácter de interacción de las macromoléculas entre ellas y con las moléculas del disolvente, así como de la concentración de la disolución las macromoléculas pueden existir ya sea en forma de cadenas flexibles («ovillos» estadísticos), o como glóbulos compactos de cadenas arrolladas, o bien, en forma de asociados de unas con otras. Cuando se tiene una estructura de «mosaico» desarrollada, o sea, con distinta polaridad de los tramos de las cadenas de macromoléculas, estos compuestos, como se ha señalado, pueden poseer considerable actividad superficial; para tales sustancias es característica también una propensión marcadamente expresada a la agregación de las moléculas y a su globulización, a la par de la capacidad de solubilizar sustancias insolubles en el medio dado.

De acuerdo con los datos de Izmáilova y col. una capacidad considerable de solubilizar hidrocarburos la poseen las moléculas de una serie de proteínas y de enzimas, con la particularidad de que las moléculas solubilizadas son capaces de «incrustarse» en las porciones determinadas de estas macromoléculas. La investigación de la solubilización, en particular, de la de los hidrocarburos en las disoluciones acuosas de proteínas da la posibilidad de sacar conclusiones determinadas acerca de la estructura de estas moléculas en la disolución [20]; así, por ejemplo, el estudio de la dependencia entre la solubilización y el tamaño de las moléculas de hidrocarburo permite determinar las dimensiones y la cantidad de zonas hidrófobas en las moléculas de proteína.

La gran importancia de las investigaciones en el campo de agregación de las macromoléculas y de su asociación con otras moléculas, como asimismo de los procesos de solubilización viene determinada por el hecho de que todos estos fenómenos constituyen la base de muchos procesos en los organismos vivos, a saber, la formación de membranas y estructuras celulares, el metabolismo, la actividad de los fermentos, el funcionamiento del mecanismo genético, etc.

La formación de sistemas coloidales liófilos y próximos a éstos puede tener lugar también durante la estratificación de disoluciones de sustancias macromoleculares, así como de mezclas de polímeros en estado sólido. Un fenómeno característico durante la estratificación de las disoluciones es la formación de los llamados *coacervatos*: una especie de gérmenes de una nueva fase que contienen la concentración más alta de la sustancia macromolecular en comparación con el medio circundante. Actualmente se conjetura que el fenómeno de coacervación sirvió de segunda etapa (después de la formación de capas de adsorción) de ordenación (estructuración) de la sustancia orgánica en el camino de engendramiento de la vida en la Tierra.

Uno de los problemas más antiguos, pero actuales hasta el día de hoy, de la química coloidal, problema que ilustra brillantemente la dialéctica del desarrollo de la ciencia, es el de interrelación entre los sistemas coloidales formados por sustancias con bajo peso molecular y las disoluciones y dispersiones de sustancias macromoleculares. El propio término «coloide» introducido por Graham sobre la base del vocablo griego κωλλα, cola, se refería ante

todo a las dispersiones gelatinosas «semejantes a la cola» de sustancias macromoleculares orgánicas y no refleja el estado actual y el objeto de la química coloidal. El estudio de las propiedades físico-químicas de tales sistemas gelatinosos y de las disoluciones diluidas de sustancias macromoleculares que Freundlich denominó «coloides liófilos» (como generalización del término ofrecido por Perrin «coloides hidrófilos») durante un largo plazo se realizó en los marcos de la química coloidal. De acuerdo a Perrin y Freundlich la diferencia entre los coloides liófilos y los liófobos se determinaba, principalmente por dos circunstancias: 1) la capacidad de los coloides liófilos para la formación espontánea y 2) la ostensible sensibilidad de los soles hidrófobos hacia pequeñas adiciones de electrólitos, en tanto que los coloides hidrófilos se destruyen solamente bajo la acción de altas concentraciones del electrólito (salificación). La diferencia de las propiedades de los coloides liófilos y liófobos se consideraba como resultado de la alta capacidad de los primeros para la solvatación de partículas coloidales (micelas) por las moléculas del disolvente, mientras que los soles liófobos siempre requieren un estabilizador para mantener su estabilidad de agregación.

Estas ideas reinantes durante un largo período en la ciencia se convirtieron, en una etapa determinada, en freno para el desarrollo de la química física de los sistemas que contenían sustancias macromoleculares. Entre tanto, V.A. Karguin y S.P. Papkov, como asimismo Mark, demostraron el equilibrio termodinámico de las disoluciones de sustancias macromoleculares y la aplicabilidad a éstas de la regla de las fases [21, 22]; más tarde, Flory y Staudinger desarrollaron la teoría estadístico-molecular de disolución de moléculas de cadena flexibles. Después de ello, la físico-química de las disoluciones de compuestos macromoleculares se separó de la química coloidal formando una ciencia aparte. El desarrollo de la teoría estadístico-molecular se mostró sumamente fructífero en el esclarecimiento de la termodinámica de las disoluciones de compuestos macromoleculares [23].

Simultáneamente, Volmer y, después, Rebínder, promovieron las nuveas ideas (expuestas con anterioridad, en el capítulo IV) acerca de la naturaleza de los *sistemas coloidales liófilos* como dispersiones heterogéneas en equilibrio termodinámico (actualmente, es preferible no emplear el término «coloides liófilos» para evitar la confusión de conceptos).

Al mismo tiempo, se puso al descubierto el carácter convencional de extensión del concepto de «fase» a los objetos microscópicos. En relación con ello, dejó de ser tan sustancial, como se figuraba antes, el principal criterio que sirvió de base para separar los compuestos macromoleculares a partir de los sistemas coloidales: se trata del equilibrio termodinámico de las «verdaderas» disoluciones. Las investigaciones de las disoluciones de compuestos macromoleculares demostraron que en éstas existen, con frecuencia, agregados de moléculas y que son raros los casos de disoluciones ideales que se someten plenamente a la teoría estadística de disolución de las moléculas de cadenas. A raíz de ello, las leyes generales de la dialéctica de desarrollo de la ciencia (negación de la negación) se pusieron de manifiesto en las nuevas tendencias al acercamiento entre la teoría de las disoluciones de compuestos macromoleculares, de las sustancias polímeras sólidas y de los sistemas coloidales.

Este proceso que va desarrollándose en los últimos años todavía no se ha consumado, y en su camino hay una serie de dificultades (incluyendo también las de carácter terminológico). En primer lugar, aquí se requiere tomar en consideración las propiedades específicas de las grandes moléculas (próximas por sus dimensiones a las partículas coloidales típicas) de compuestos macromoleculares: ya una pequeña alteración del balance de las fuerzas moleculares conduce a que se desarrollen los procesos de asociación marcadamente manifiestos tanto en el seno de una molécula (transición del estado de «ovillo» estadístico al estado globular comprimido), como aquellos que abarcan varias moléculas, con la particularidad de que en este último caso una molécula puede entrar, con sus diferentes partes, en varios de semejantes agregados («formaciones supermoleculares», partículas de fase microscópica). La entropía de una molécula de cadena y el grado de desarrollo de los procesos de asociación pueden, por lo visto, servir de aquellos factores principales que determinan los indicios los cuales separan las disoluciones ideales de compuestos macromoleculares y los sistemas coloidales liófilos como casos extremos en toda la diversidad de sistemas que incluye todo tipo posible de casos transitorios.

Los procesos de asociación están desarrollados con mayor fuerza en sustancias macromoleculares con moléculas heterogéneas por su polaridad (moléculas en «mosaico»). Tales son muchas macromoléculas naturales: proteínas, lípidos, almidón, celulosa y sus derivados. En dependencia de las condiciones, en particular, de la composición y del pH del medio, las macromoléculas pueden tener distinta carga (véase el capítulo VII), lo que, a su vez, influye en el grado de la asociación intra e intermolecular. Estos sistemas acusan muchas propiedades que los hacen afines a los sistemas coloidales liófilos en las dispersiones de sustancias tensoactivas formadoras de micelas con bajo peso molecular, incluyendo la capacidad para la solubilización en el medio acuoso de las moléculas de hidrocarburos y de otras sustancias poco polares. El aumento de la concentración de los biopolímeros en el sistema condiciona la transición a los sistemas estructurados: gelatinas, y en los sistemas lípido-proteínicos multicomponentes da lugar a la formación de un objeto químico-coloidal específico: de membra-

nas celulares que son la base de aparición y funcionamiento de los organismos vivos (de acuerdo con las palabras de I.I. Zhúkov, «el hombre es un coloide andante»). Los problemas de la estructura y de las propiedades de los sistemas de este tipo salen fuera de los marcos de nuestro curso; estos problemas se estudian por una serie de apartados de bioquímica y de biofísica colindantes con la química coloidal.

Bibliografía

1. Wilson K.G., Kogyt J. The renormalization group and the expantion. Phys. Reports, 1974, v. 12, № 2, pp. 75—196.
2. Ma Shang-Keng Modern Theory of Critical Phenomena. W.A. Benjamin Inc 1976.
3. Щукин Е. Д., Кочанова Л. А., Перцов А. В. Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем, 1979, вып. II, с. 15—31.
   Schukin E.D., Kochanova L.A., Pertsov A.V. Mecánica físicoquímica y carácter liófilo de los sistemas dispersos (en ruso).
4. Lindman B., Wennerström H., Eicke H.—F. Micelle Springer Verlag Heidelberg, 1980.
5. Поверхностно-активные вещества. Справочник. Под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевского. Л.: Химия, 1979.
   Sustancias tensoactivas. Prontuario. Red. A.A. Abramzon y G.M. Gaevoy (en ruso).
6. Айвазов Б. В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Высшая школа, 1973.
   Aivazov B.V. Prácticas de la química de los fenómenos superficiales y de la adsorción (en ruso).
7. Mukerjee P., Mysels K.J., Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Solutions, National Bureau of Stund, Washington, 1970.
8. Solution Chemistry of Surfactants. Ed. by K.L. Mittal, Plenum Press., New York, 1979.
9. Shinoda K., Nakagawa T., Tamamushi B.I., Isemura T. Colloidal Surfactants. Acad. Press, New York—London, 1965.
10. Tanford C., The Hydrophobic Effect Wiley Interscience, New York, 1980.
11. Micellization, Solubilization and Microemulsions. Ed. by K.L. Mittal, Plenum Press. New York, 1977.
12. Surfactants in Solutions. Ed. by K.L. Mittal, B. Lindman Plenum Press., New York—London, 1984, v. 1, 2, 3.
13. Surfactants, Micelles, Microemulsions and Liquid crystals. Ed. by A. Wisse. Steinkopf. Darmstadt, 1984.
14. Mc Bain M.E.L., Hutshinson E. Solubilizations, Acad. Press. New York, 1955.
15. Маркина З. Н., Цикурина Н. Н., Костова Н. З., Ребиндер П. А. Коллоидн. ж., 1964, т. 26, с. 76; 1965, т. 27, с. 242.
    Markina Z.N., Tzikurina N.N., Kostova N.Z., Rebínder P.A. Revista coloidal (en ruso).
16. Fendler J.H., Fendler E.J. Catalysis in Micellur and Macromolecular System, Acad. Press. New York, 1975.
17. Blackley D.C. Emulsion polymerization. Appl. Sci. London, 1975.
18. Prince L. Microemulsions, Acad. Press., New York, 1977.
19. Physics of amphiphiles, Micelles, Vesicles and Macroemulsions. Ed. by V. Degtorgion, M. Corti. Holl. Amsterdam, 1984.
20. Измайлова В. Н., Ребиндер П. А. Структурообразование в белковых системах. М.: Наука, 1974.
    Izmailova V.N., Rebínder P.A. Formación de estructuras en los sistemas proteínicos (en ruso).
21. Каргин В. А. Коллоидные системы и растворы полимеров. Избранные труды. М.: Наука, 1978.
    Karguín V.A. Sistemas coloidales y disoluciones de los polímeros. Obras escogidas (en ruso).
22. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Изд-во МГУ, 1960.
    Karguín V.A., Slonimski G.L. Ensayos breves de química física de los polímeros.
23. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1976.
    Taguer A.A. Química física de los polímeros (en ruso).

Capítulo IX

CAUSAS GENERALES DE DESTRUCCION Y DE ESTABILIDAD RELATIVA DE LOS SISTEMAS DISPERSOS LIOFOBOS

Conforme a la definición dada en el capítulo IV, a los sistemas dispersos liófobos pertenecen sistemas de dispersión gruesa y altamente dispersos termodinámicamente no equilibrados debido a un exceso considerable de energía superficial libre, exceso relacionado tanto con la existencia de una superficie de separación altamente desarrollada de la fase dispersa y del medio de dispersión, como con los valores relativamente grandes de la tensión interfacial σ. Este exceso de energía superficial implica la inestabilidad, de principio, de los sistemas dispersos liófobos, es decir, el desarrollo en éstos de diferentes procesos que conducen a la disminución del grado de dispersión y, en fin de cuentas, a la destrucción de los sistemas dispersos, a su separación en fases macroscópicas. La velocidad de desarrollo de estos procesos de destrucción de los sistemas dispersos liófobos, así como su estabilidad vienen determinadas por la naturaleza, el estado de fase y la composición de la fase dispersa y del medio de dispersión, como asimismo por el grado de dispersión y la concentración de la fase dispersa. La estabilidad de los sistemas dispersos puede cambiarse dentro de unos límites muy amplios desde su inestabilidad prácticamente completa (cuando el tiempo de existencia de los sistemas dispersos constituye segundos y fracciones de segundo) hasta una estabilidad prácticamente total (cuando cambios notables del estado de los sistemas se observan tan sólo durante los intervalos de tiempo geológicos).

El capítulo dado está dedicado a la exposición de las ideas teóricas acerca de la naturaleza, las leyes generales y los mecanismos de los procesos principales que llevan a la destrucción de los sistemas dispersos, así como acerca de los factores generales que determinan la velocidad de desarrollo de estos procesos y, por consiguiente, también la estabilidad de los sistemas dispersos[1]; la aplicación de estas ideas generales a los diferentes sistemas concretos se analizará en el siguiente capítulo.

§ 1. La estabilidad de sedimentación y de agregación de los sistemas dispersos. Papel del movimiento térmico

Se entiende como **estabilidad de sistemas dispersos liófobos**, es decir, termodinámicamente no equilibrados, de principio, su capacidad de oponerse al desarrollo de los procesos que conducen al cambio de su estructura, o sea, del grado de dispersión y del carácter de distribución de las partículas por las dimensiones y en el volumen del medio de dispersión. N. P. Peskov propuso diferenciar la estabilidad de sedimentación y la de agregación de los sistemas dispersos. La *estabilidad de sedimentación* es la estabilidad del sistema contra la

[1]) Más detalladamente véase [1].

disminución de la energía potencial de las partículas de la fase dispersa cuando éstas se precipitan bajo la acción de la fuerza de la gravedad. La *estabilidad de agregación* es la capacidad del sistema de oponerse a los procesos que conducen a la disminución de la energía libre de las superficies de separación entre las partículas de la fase dispersa y el medio de dispersión.

Como procesos de destrucción de los sistemas dispersos que conducen a la disminución de la energía superficial libre de los límites interfaciales intervienen la *destilación isotérmica* de la sustancia desde las partículas pequeñas a las mayores, la *coalescencia* (fusión de las partículas) y la *coagulación* (agregación de las partículas durante su aglutinación)[1]. Durante la destilación isotérmica relacionada con el valor elevado del potencial químico de las partículas pequeñas en comparación con el de las más grandes (véase el § 3 del capítulo I), así como durante la coalescencia la disminución de la energía superficial libre $\mathcal{F}_S$ se debe a la disminución del área de la interfase, siendo invariable, con frecuencia, el valor de la energía superficial específica (tensión superficial) σ, o sea, $\Delta\mathcal{F}_S = \sigma\Delta S < 0$. Durante la coagulación, en particular, en los casos en que entre las partículas se conservan las capas intermedias residuales del medio de dispersión, el área de la interfase prácticamente no varía o varía de modo insignificante, y la disminución del valor de $\mathcal{F}_S$ se consigue, fundamentalmente, a costa de una saturación parcial de las fuerzas moleculares no compensadas en la superficie de las partículas. Este proceso es equivalente a la disminución local (en la zona de contacto) de la tensión interfacial σ; en otras palabras, para el proceso de coagulación, de una forma algo convencional, se puede escribir $\Delta\mathcal{F}_S = S_{ef}\Delta\sigma < 0$, donde S_{ef} corresponde a aquella parte de la interfase en la zona de contacto de las partículas en que tiene lugar la compensación parcial de las fuerzas moleculares no saturadas. Para el mismo grado de dispersión inicial la coalescencia y la destilación isotérmica conducen, hablando en general, a una disminución mucho más brusca de la energía superficial libre del sistema que la coagulación.

De una forma más rigurosa, la disminución de la energía libre durante la coagulación puede evaluarse por el siguiente camino. Si como resultado de la coagulación se ha formado un agregado (producto de coagulación, o coagulado) que contiene $\mathcal{N}$ partículas cada una de las cuales interacciona con Z partículas vecinas, entonces, el número total de contactos entre las partículas es igual a $^1/_2 Z\mathcal{N}$. En el caso de que la energía media de interacción u de una pareja de partículas en contacto (energía de adhesión de partículas) por su valor absoluto es igual a $u_k = |u|$, resulta que la ganancia total de energía superficial libre durante la coagulación constituye $1/2\, Z\mathcal{N}u_k$.

El papel que pertenece a los procesos de destilación isotérmica, la coagulación y la coalescencia en la alteración de la estabilidad de agregación de los sistemas dispersos es distinto, en primer término, en dependencia del estado de fase del medio de dispersión. La coagulación, la coalescencia y la separación por sedimentación son inherentes a los sistemas con un medio de dispersión fácilmente movible (líquido o gaseoso). La destilación isotérmica puede ocurrir para cualquier estado de fase del medio de dispersión, incluyendo también el

---

[1]) En las distintas ramas de la ciencia estos mecanismos principales de los procesos de alteración de la estabilidad de agregación de los sistemas dispersos llevan diferentes nombres que se emplean como sinónimos. Así, por ejemplo, la destilación isotérmica en los sólidos se denomina recristalización colectiva o, en el caso de inclusiones, su «coalescencia» (en adelante el término «coalescencia» no se empleará en esta acepción); a la recristalización colectiva en los sedimentos se da el nombre de maduración de Ostwald. Los procesos de unión de partículas sólidas próximos, en muchos aspectos, a la coalescencia se llaman sinterización. Algunos casos de coagulación reciben el nombre de floculación.

sólido, donde este proceso es el único mecanismo de variación del grado de dispersión. En los sistemas con el medio fácilmente movible el papel de la destilación isotérmica en la disminución del grado de dispersión es, con frecuencia, pequeño; no obstante, si por cualesquiera causas la coagulación y la coalescencia en tales sistemas se ven sustancialmente dificultadas y, especialmente, si la sustancia de la fase dispersa es bien soluble en el medio de dispersión, entonces es la destilación isotérmica la que puede determinar la velocidad de destrucción del sistema disperso. En las condiciones reales, cuando en el sistema disperso tienen lugar las oscilaciones de la temperatura, puede aumentar notablemente la aportación de los procesos de «recondensación» de la sustancia de partículas pequeñas a grandes a la caída del grado de dispersión.

La naturaleza de la estabilidad de los sistemas dispersos y las condiciones de desarrollo de los distintos procesos de su destrucción dependen sustancialmente de la concentración de la fase dispersa, del carácter de interacción de las partículas, etc.

Para los **sistemas dispersos libres**, especialmente, de pequeña concentración, la naturaleza de la estabilidad y las leyes generales de la destrucción se determinan, en un grado considerable, por el movimiento térmico de las partículas de la fase dispersa, el cual puede desempeñar una función tanto estabilizadora, como desestabilizadora.

Así, por ejemplo, la condición de la estabilidad de sedimentación es el tamaño lo suficientemente pequeño de las partículas, un tamaño tal que la acción de la fuerza de la gravedad no pueda superar la tendencia de las partículas a la distribución uniforme por todo el volumen del medio de dispersión como resultado de su movimiento térmico (browniano), es decir, de la tendencia al incremento de la entropía del sistema. Como criterio cuantitativo de presencia, en equilibrio con el precipitado, de una cantidad considerable de partículas que se encuentran en suspensión en el volumen del medio de dispersión es posible utilizar, por ejemplo, la condición $H_{1/e}/r \gg 1$, donde r es el radio de las partículas, y $H_{1/e}$, la altura de la «atmósfera» de las partículas definida por la expresión (V—42) obtenida en el § 4 del capítulo V. Esto nos da $kT/m' gr \gg 1$, donde $m'g = (4\pi/3)\, r^3 (\rho - \rho_0)\, g$ es el peso de las partículas de densidad ρ en el medio cuya densidad es ρ_0. Cabe señalar que los flujos convectivos siempre existentes en los sistemas reales contribuyen a su estabilidad de sedimentación.

El movimiento térmico de las partículas de la fase dispersa puede asegurar también la estabilidad de agregación de los sistemas dispersos libres. Para los valores muy bajos de la tensión interfacial en el límite partícula — medio que corresponden a la condición, analizada en el § 1 del capítulo IV, de formación de sistemas coloidales liófilos $\sigma \leqslant \beta\, kT/\alpha d^2$, el movimiento térmico de las partículas de la fase dispersa hace desventajoso, desde el punto de vista termodinámico, el agrandamiento de las partículas durante la coalescencia y la destilación térmica, es decir, implica plena estabilidad termodinámica de los sistemas dispersos. Por cuanto durante la coagulación, como se ha señalado antes, la variación de la energía superficial libre es mucho menor que durante la coalescencia o la destilación térmica, es de esperar que en los procesos de coagulación el papel estabilizador del movimiento térmico debe ser considerable incluso para los valores relativamente mayores de la tensión superficial en el límite interfacial, condicionando una estabilidad termodinámica parcial (sólo con respecto a la agregación de las partículas) del sistema disperso y la posibilidad del desarrollo espontáneo del proceso inverso: de la desagregación de las partículas, que lleva el nombre de *peptización*.

Examinemos la variación de la energía libre del sistema durante la desintegración del agregado que contiene $\mathcal{N}$ partículas de tamaño coloidal, atenién-

donos al enfoque, desarrollado en el § 1 del capítulo IV, de Rebínder y Schukin aplicado a la descripción de la variación de la energía libre durante la dispersión de la fase continua en partículas coloidales. El incremento de la energía libre del sistema durante la total dispersión del agregado en correspondencia con la anotación insertada anteriormente es igual a

$$\Delta \mathcal{F}_S = \frac{1}{2} Z \mathcal{N} u_k. \qquad \text{(IX—1)}$$

Al mismo tiempo, la transición de las partículas de un sistema disperso ligado (agregado) al sistema disperso libre (sol), cuando las partículas que se han aislado se incorporan al movimiento browniano, conduce al aumento de la entropía del sistema. El aumento de la entropía puede describirse mediante la expresión similar a la (IV—12):

$$\Delta \mathcal{S} \approx \beta^* \mathcal{N} k; \qquad \text{(IX—2)}$$

aquí, el coeficiente numérico β^* tiene un valor algo distinto en comparación con el dado en la expresión (IV—10) del capítulo IV, por cuanto el agregado inicial ya se encuentra impregnado de moléculas del medio de dispersión. En forma aproximada, se puede considerar que el coeficiente β^* viene determinado por la relación de las concentraciones de las partículas de la fase dispersa en los estados de agregación n_a y de peptización n_p: $\beta^* = \ln (n_a/n_p)$. Para los soles ordinarios diluidos se puede admitir que $\beta^* \approx 10...20$.

Por consiguiente, la variación total de la energía libre del sistema es igual a:

$$\Delta \mathcal{F} = \frac{1}{2} Z \mathcal{N} u_k - \beta^* \mathcal{N} kT. \qquad \text{(IX—3)}$$

Para los agregados friables el número de coordinación Z no supera, generalmente, 2...3.

Correspondientemente, para la condición

$$u_k < \frac{\beta^* kT}{\frac{1}{2} Z} = (10 \ldots 15)\, kT \qquad \text{(IX—4a)}$$

se convierte en termodinámicamente ventajosa la transición espontánea del agregado a sol, es decir, la dispersión espontánea. Este proceso (peptización) viene acompañado de aparición de un sistema termodinámicamente estable frente a la coagulación.

Por el contrario, para la condición

$$u_k > \frac{\beta^* kT}{\frac{1}{2} Z} \qquad \text{(IX—4b)}$$

la peptización no es ventajosa desde el punto de vista termodinámico, y el sistema con semejante valor de u_k resulta inestable a la coagulación, es decir, llega a ser un típico sistema liófobo.

Al equilibrio entre los procesos de agregación y peptización de las partículas de la fase dispersa corresponde la condición $u_k \approx \beta^* kT/\frac{1}{2} Z$, a la cual corresponde, a su vez, una concentración determinada de partículas en el sistema disperso libre que está en equilibrio con respecto al precipitado (agregado):

$$n_p = n_a \exp\left(-\frac{1}{2} Z u_k / kT\right). \qquad \text{(IX—5)}$$

Estas partículas desagregadas se encuentran en estado de equilibrio termodinámico parcial o convencional: para las mismas la agregación es termodinámicamente desventajosa, pero queda ventajosa la coalescencia o la destilación isotérmica con la disminución del grado de dispersión del sistema. Al mismo tiempo, si debido a la ínfima solubilidad de la sustancia de la fase dispersa en el medio de dispersión los procesos de destilación isotérmica no pueden desarrollarse durante los lapsos reales de observación, entonces, este equilibrio termodinámico convencional llega a ser prácticamente total. Se trata de que la coagulación en un sistema disperso libre constituye la primera etapa de coalescencia, pues antes de fusionarse las partículas se deben acercar a una distancia lo suficientemente pequeña, o sea, coagular. En las condiciones de energías pequeñas de interacción de las partículas de la fase dispersa que satisfacen la relación (IX—4), cuando la coagulación es desventajosa desde el punto de vista termodinámico, resulta también imposible la coalescencia.

Semejantes sistemas, liófobos si hablamos estrictamente, en los cuales siendo pequeña la solubilidad de la sustancia de la fase dispersa en el medio de dispersión es también pequeña la energía de interacción de las partículas en contacto u_k, son muy próximos por las propiedades a los coloidales liófilos verdaderos y se pueden llamar «seudoliófilos». El análisis de la influencia de diferentes factores, en particular, de la adsorción de las sustancias tensoactivas, sobre la interacción de las partículas coloidales de los sistemas dispersos libres que están en contacto, sirve de base teórica para gobernar la estabilidad de los sistemas dispersos liófobos.

La particularidad específica de manifestación del movimiento térmico en los sistemas dispersos libres consiste en que a la par de su papel estabilizador éste puede ejercer un influjo desestabilizador. Esta acción desestabilizadora del movimiento térmico es característica para los sistemas típicamente liófobos (inestables respecto a la agregación, o sea, que no pertenecen a los seudoliófilos). Como se demostrará más adelante, para estos sistemas precisamente el movimiento térmico resulta intervenir como el mecanismo que asegura el desarrollo del proceso de coagulación de las partículas.

En los sistemas dispersos libres que, inicialmente, poseen la estabilidad de sedimentación la coagulación de las partículas de la fase dispersa, al igual que su agrandamiento debido a la sucesiva coalescencia o destilación térmica, puede llevar a la pérdida por el sistema de la estabilidad de sedimentación. Al mismo tiempo, la coagulación puede no acompañarse de una visible estratificación de sedimentación del sistema; semejante cosa se observa en los casos en que la agregación de las partículas da lugar al desarrollo de una red espacial continua de partículas que llena todo el volumen del sistema, es decir, da lugar a la formación de un **sistema disperso ligado**: *un gel* (véase el capítulo XI).

Por otra parte, en los sistemas inestables desde el punto de vista de sedimentación, la precipitación de las partículas puede acelerar sustancialmente su agregación durante la llamada coagulación ortocinética (véase el § 7). Análogamente, la aceleración de la coagulación y de la subsiguiente coalescencia de las partículas puede alcanzarse también durante la sedimentación de la fase dispersa en el campo centrífugo de la centrifugadora.

En los **sistemas dispersos ligados** (al igual que en los sistemas próximos a éstos por sus propiedades con una alta concentración de la fase dispersa donde las partículas se ven acercadas «a la fuerza») las partículas pueden quedar separadas por las capas intercaladas del medio o puede ocurrir un desalojamiento completo de las últimas. La ruptura de la capa intermedia (intercalada) significa la aparición de un contacto directo para las partículas sólidas y la fusión total para las gotas y burbujas. Respectivamente, la velocidad de destrucción

de los sistemas dispersos depende sustancialmente de la estabilidad de estas capas intermedias, de su capacidad de oponerse al desalojamiento. En este caso, la estabilidad de las capas intercaladas del medio de dispersión y, en primer lugar, del medio líquido, puede cambiar sustancialmente bajo la acción de las sustancias tensoactivas. Un modelo característico que permite analizar las propiedades de las capas intercaladas del medio y, por consiguiente, también la naturaleza de la estabilidad de los sistemas dispersos a los procesos de coagulación y de coalescencia lo representan las **películas de espuma y de emulsión**: elementos individuales de los sistemas dispersos correspondientes, así como las **películas finas del líquido humectante** en la superficie del sólido (Deriaguin, Churaev [2]).

Analicemos más detalladamente las propiedades de la película fina que se engendra al acercarse dos volúmenes de la fase *1* en el medio *2* (fig. IX—1); consideremos como planas y paralelas las superficies que limitan la película, teniendo en cuenta al mismo tiempo que semejante película de espesor h entra en contacto en los bordes con el volumen macroscópico de la fase *2*. Esta capa intercalada del medio que separa dos fases iguales suele denominarse *película simétrica bilateral*. El adelgazamiento de esta película viene acompañado de escurrimiento de una parte del medio a partir de la película (del huelgo) a la fase volumétrica *2*; la velocidad de adelgazamiento de la película y, por consiguiente, su estabilidad está relacionada con la acción de una serie de factores tanto termodinámicos que se determinan tan sólo por el espesor de la capa intercalada del medio, como cinéticos que representan la función del espesor de la capa intercalada, por un lado, y del tiempo, por otro.

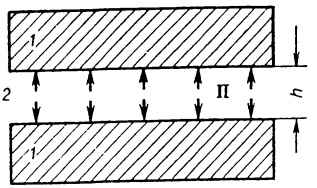


Fig. IX—1. Presión de acuñamiento en películas finas

La aparición en la película fina de estabilidad termodinámica está relacionada, de acuerdo con Deriaguin [3], con el **solapado de las superficies de ruptura de las fases**: de aquellas zonas de transición cerca del límite de las fases *1* y *2* de espesor δ en las cuales las densidades de la energía libre y de otras magnitudes extensivas varían desde valores correspondientes a la fase *1* hasta valores característicos para el volumen de la fase *2* (véase el § 1 del capítulo I). Si los volúmenes de la fase *1* se encuentran a una distancia grande en comparación con las dimensiones de las zonas de transición ($h \gg 2\delta$), la energía interfacial libre de la película bilateral $\mathcal{F}_{\text{pel}}$, calculando por unidad de su superficie, es igual al valor duplicado de la energía interfacial específica σ del límite de separación de las fases *1* y *2*: $\mathcal{F}_{\text{pel}} = 2\sigma$. Ahora bien, si durante el acercamiento de los volúmenes de la fase *1* la película llega a ser tan delgada que su espesor resulta conmensurable con el parámetro lineal de la zona de transición δ (para $h \leqslant 2\delta$), entonces su ulterior adelgazamiento se acompaña de un solapado cada vez mayor de las zonas de transición y está relacionado con la realización del trabajo ΔW. En el proceso isotérmico el trabajo realizado sobre la película se acopia en forma de exceso de energía libre de la película $\Delta\mathcal{F}_{\text{pel}} = \Delta W$. Por esta causa, para $h < 2\delta$ la energía libre específica de la película será igual a

$$\mathcal{F}_{\text{pel}}(h) = 2\sigma + \Delta\mathcal{F}_{\text{pel}}(h). \qquad \text{(IX—6)}$$

La variación de la energía del sistema cuando disminuye el espesor de la película puede considerarse como resultado de la acción en ésta de cierto exceso de presión llamado por Deriaguin *presión de acuñamiento*. La presión de acuña

miento $\Pi = \Pi(h)$ es aquella presión excesiva que es necesario aplicar a las superficies que limitan la película fina para que su espesor h quede constante o pueda variarse de modo reversible en un proceso termodinámico de equilibrio, es decir, para que el sistema se encuentre en estado de equilibrio termodinámico. La presión de acuñamiento puede considerarse como presión excesiva (en comparación con los volúmenes de las fases *1* y *2*) que actúa por el lado de la capa intercalada sobre las superficies que la limitan y que tiende a separarlas («acuñarlas»). Con el fin de disminuir —en un proceso de equilibrio— el espesor de la capa intercalada en una magnitud dh, es necesario realizar el trabajo igual a $dW = -\Pi(h)\,dh$. De conformidad con ello, la relación entre la presión de acuñamiento Π, la energía de la película y su espesor se anotará en la forma:

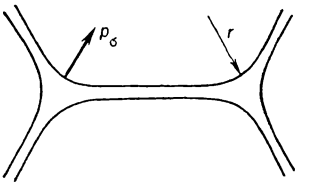


Fig. IX—2. Presión capilar en los canales de Gibbs—Plateau

$$\Pi = -\frac{d\mathcal{F}_{pel}}{dh} = -\frac{d\Delta\mathcal{F}_{pel}(h)}{dh}. \quad \text{(IX—7)}$$

Por su sentido, esta relación es análoga a la expresión $p = -\partial\mathcal{F}/\partial V$ que describe la relación de la presión de volumen, de la energía libre y del volumen de la fase. Por consiguiente,

$$\Delta\mathcal{F}_{pel} = -\int_{\infty}^{h} \Pi(h)\,dh. \quad \text{(IX—8)}$$

La magnitud $\mathcal{F}_{pel}$ representa el exceso (en comparación con el volumen) de energía libre por unidad de área de la película y su dimensión es J/m^2; respectivamente, la presión Π puede considerarse también como la densidad excesiva de la energía libre de la película referida a la unidad de volumen de la película, es decir, como magnitud con la dimensión J/m^3.

La presión de acuñamiento puede ser tanto positiva, o sea, impedir el adelgazamiento de la película, como negativa, es decir, contribuir a su adelgazamiento. Si el medio de dispersión es el aire (más exactamente, el vacío), la presión de acuñamiento es negativa. Por cuanto esta presión puede determinarse por factores de distinta naturaleza, se suele hablar, siguiendo a Deriaguin, acerca de diferentes componentes de esta magnitud. La *componente molecular* de la presión de acuñamiento a la cual está dedicado el párrafo siguiente viene condicionada por la atracción intermolecular; esta componente, de ordinario, es negativa, o sea, contribuye al acercamiento de las partículas y a la alteración de la estabilidad de agregación de los sistemas dispersos. La *componente electrostática iónica* de la presión de acuñamiento (véase el § 4) puede servir de ejemplo de un factor más elaborado teóricamente que asegura la estabilización de los sistemas dispersos.

A la par de la presión de acuñamiento (que se considera a veces como manifestación de **efectos capilares de segundo género**, es decir, aquellos que están relacionados con la dependencia entre la magnitud σ y los parámetros geométricos de la fase, en el caso dado, respecto al espesor de la capa intercalada h) para los sistemas concentrados con los límites fácilmente movibles de separación de las fases —espumas y emulsiones— una función importante en la energética (y en la dinámica) del proceso de adelgazamiento de las películas lo pueden desempeñar los fenómenos capilares de primer género relacionados con la curvatura de la superficie en la zona de contacto de la película con la fase macroscópica o en lugares de contacto de tres películas. Como se ve en la fig. IX—2 en

estos sectores se forma una superficie cóncava bajo la cual la presión está reducida a la magnitud de la presión capilar $p_\sigma < 0$; como se ha demostrado en el § 3 del capítulo I dicha presión es igual a $\sigma\,(1/r_1 + 1/r_2)$, donde r_1 y r_2 son los radios principales de curvatura del menisco que rodea la película, el cual, para las espumas y emulsiones, lleva el nombre de canal de Gibbs—Plateau.

Si una película unitaria pequeña por su extensión está rodeada de un ancho canal de Gibbs—Plateau, se puede considerar que las superficies del canal se acercan a las esféricas, de modo que $r_1 = r_2 = r$ y $|p_\sigma| = 2\sigma/r$. En el caso de una película grande por sus dimensiones y rodeada de un canal fino su superficie es próxima a la cilíndrica, es decir, $r_1 = r$, $r_2 = \infty$ y $|p_\sigma| = \sigma/r$. La película se encuentra en equilibrio con el canal que la rodea cuando la presión capilar p_σ es igual (por el valor absoluto) a la presión de acuñamiento Π.

§ 2. Interacciones moleculares en los sistemas dispersos

Como se ha señalado en el capítulo I, la particularidad esencial de las fuerzas intermoleculares de dispersión consiste en su carácter aditivo (por lo menos, aproximado): la interacción de dos volúmenes de las fases condensadas separadas por un huelgo es el resultado de sumar la atracción de todas las moléculas individuales que constituyen estos volúmenes. Si la anchura del huelgo supera notablemente las distancias moleculares y las fuerzas no dispersas resultan ya imperceptibles, entonces, prácticamente, la energía de interacción $U(h)$ se determina, por completo, por las fuerzas de dispersión [4]. A raíz de ello, el papel perteneciente a las interacciones de dispersión es especialmente importante en los sistemas dispersos en los cuales cada partícula representa un microvolumen de la fase condensada cuyas dimensiones son grandes en comparación con las moleculares. En este caso, ya a distancias notables (mayores que las moleculares, pero conmensurables con el tamaño de las propias partículas) puede tener lugar una compensación parcial de las interacciones de dispersión, es decir, una «saturación» parcial de las fuerzas superficiales. Precisamente este factor corresponde a la aparición entre las partículas de la fase dispersa de las fuerzas de atracción.

Para dos partículas separadas por un fino y plano huelgo de espesor h la energía de atracción por unidad de área del huelgo U_{mol} se describe por la expresión (I—21) obtenida en el § 2 del capítulo I:

$$U_{mol}(h) = -\frac{A}{12\pi h^2}, \qquad \text{(IX—9)}$$

donde la constante de Hamaker A se determina por el número de moléculas en una unidad de volumen de las fases en interacción n, por su polarizabilidad α_m y la energía de ionización $h\nu_0$: $A = \frac{3}{4}\pi h\nu_0\alpha_m^2 n^2$. La diferenciación de esta expresión respecto al espesor del huelgo da la posibilidad de hallar la componente molecular de la presión de acuñamiento que actúa entre dos fases condensadas separadas por el vacío:

$$\Pi_{mol} = -\frac{dU_{mol}}{dh} = -\frac{A}{6\pi h^3}. \qquad \text{(IX—10)}$$

El signo negativo de la presión de acuñamiento evidencia sobre la tendencia de las fases a aproximarse bajo la acción de las fuerzas de atracción intermolecular.

Las expresiones (IX—9) y (IX—10) son válidas también para la *película libre* de la fase condensada, es decir, para la película simétrica que linda por ambos lados con la fase gaseosa (más exactamente, con el vacío).

Para demostrar lo expuesto examinemos la variación de la energía del sistema cuando a partir de la fase macroscópica se sustrae una capa plana de espesor h y se forman una película y un huelgo de igual espesor (fig. IX—3); en este caso, al igual que en el § 2 del capítulo I, tomemos en consideración solamente la variación de la **energía interna** relacionada con la formación de nuevas superficies de separación de las fases, es decir, utilicemos no la magnitud σ, sino la magnitud ε, sino la magnitud ε. Consideremos también que las interacciones de las moléculas son aditivas, o sea, que la energía de atracción u de las moléculas i y j no depende de la composición del medio que se encuentra entre las mismas y se determina tan sólo por su alejamiento mutuo R_{ij}: $u = u(R_{ij})$. En estas condiciones la eliminación de la capa intercalada no varía la energía de interacción de todas las moléculas fuera de dicha capa, por ejemplo, de las moléculas 1 y 3 pertenecientes a dos volúmenes de la fase macroscópica separados por el huelgo formado.

Por esta razón, la variación de la energía en el proceso examinado está relacionada, únicamente, con el alejamiento a una distancia infinitamente grande de las moléculas de la

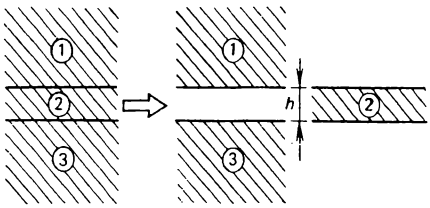


Fig. IX—3. Esquema para analizar la variación de la energía durante la formación del huelgo y de la película fina

capa intercalada desde las moléculas de las partes exteriores de la fase macroscópica inicial (por ejemplo, de la molécula 2 desde las moléculas 1 y 3). El consumo de energía para tal alejamiento de la molécula 2 desde las moléculas 1 y 3 es igual a $-u(R_{12})$ y a $-u(R_{23})$. Al igual que en el análisis efectuado en el § 2 del capítulo I, la energía excesiva W por unidad de área del huelgo y de la película formados es igual a la suma de energías de interacción $-u(R_{ij})$ de las moléculas 2 de la película que se encuentran en el cilindro de sección unitaria con todas las moléculas 1 y 3 del resto del volumen (de ambos semiespacios):

$$W(h) = -\Big[\sum_{i(1)} \sum_{j(2)} u(R_{ij}) + \sum_{i(2)} \sum_{j(3)} u(R_{ij})\Big]. \qquad \text{(IX—11)}$$

Por otra parte, esta magnitud W puede considerarse como suma de energías excesivas específicas (por unidad de área) de la película $W_{\text{pel}}(h)$ y del huelgo $W_{\text{huelgo}}(h)$ entre las fases macroscópicas $W = W_{\text{pel}}(h) + W_{\text{huelgo}}(h)$. Para espesores muy grandes de la película y del huelgo h las magnitudes $W/2$, W_{pel} y W_{huelgo} son iguales al valor duplicado de la energía superficial total $W/2 = W_{\text{pel}} = W_{\text{huelgo}} = 2\varepsilon$; para valores pequeños de h dos últimas magnitudes son iguales, respectivamente, a $W_{\text{pel}} = 2\varepsilon + U_{mol(\text{pel})}$; $W_{\text{huelgo}} = 2\varepsilon + U_{mol(\text{huelgo})}$. La división de la magnitud W en dos partes W_{pel} y W_{huelgo} significa que la magnitud de la energía de interacción de dos moléculas $u(R_{ij})$ se considera como constituida por dos partes cada una de las cuales se refiere a una de las moléculas que están en interacción. Por cuanto todas las moléculas son iguales, es evidente que las magnitudes $u(R_{ij})$ deben dividirse en partes iguales, es decir, cada sumando de las sumas en la expresión (IX—11) debe ser dividido en dos partes iguales una de las cuales pertenece a W_{pel} y la otra a W_{huelgo}. Por consiguiente, también para los valores pequeños de la capa intercalada que se sustrae las magnitudes $W(h)/2$, $W_{\text{pel}}(h)$ y $W_{\text{huelgo}}(h)$ son iguales y, respectivamente, son iguales también las componentes moleculares de la energía de la película y del huelgo: $U_{mol(\text{pel})} = U_{mol(\text{huelgo})}$.

Cuanto más delgada es la película, tanto mayor es la ganancia de energía en el esquema considerado durante la unión de los volúmenes macroscópicos y tanto más alta es la presión de acuñamiento (negativa) en la película (véase la expresión (IX—6)): las fuerzas de atracción intermolecular contribuyen al adelgazamiento espontáneo de la película libre. Este hecho está relacionado con que el adelgazamiento de la película se acompaña de transferencia a partir de ésta de sustancia hacia la fase macroscópica donde las interacciones moleculares lejanas se compensarán de modo más pleno que en la película.

De este modo, las energías de las interacciones moleculares en la película y en el sistema de dos fases condensadas separadas por un huelgo fino son igua-

les; también son iguales en estos sistemas los valores de las presiones de acuñamiento, siendo en este caso $U_{mol} \backsim -h^{-2}$, y $\Pi_{mol} \backsim -h^{-3}$. Sin embargo, cabe señalar que esta coincidencia de las energías y de las presiones de acuñamiento en las películas y en los huelgos entre las fases condensadas es válida tan sólo para los valores de h pequeños en comparación con la longitud característica de onda de la interacción de dispersión $\lambda_0 = c/\nu_0$, donde c es la velocidad de la luz.

Si los espesores de las películas (de los huelgos) se hacen conmensurables con λ_0, se engendra el efecto del llamado «retardo electromagnético» relacionado con la velocidad finita de propagación de las ondas electromagnéticas. Como han demostrado H. Casimir y D. Polder, con espesores tan grandes de las películas el exponente de la potencia n en la expresión (I—18) para el potencial de atracción de las moléculas llega a ser igual a siete. En correspondencia, la energía de la película resulta inversamente proporcional al tercer grado, y la presión de acuñamiento, al cuarto grado de la anchura del huelgo h, es decir, $U_{mol} \backsim -h^{-3}$ y $\Pi \backsim -h^{-4}$. Para los huelgos y las películas tan anchos el coeficiente de proporcionalidad en la ecuación (I—21) pone de manifiesto la dependencia respecto al índice de refracción del medio a través del cual se realiza la interacción de las moléculas. Esta circunstancia conduce a que las magnitudes U_{mol} y Π para las películas y los huelgos entre las fases condensadas se diferencian; el examen ulterior se fundamentará en la variante simple de las interacciones de London entre las fases condensadas, sin tener en cuenta el retardo electromagnético.

Durante la interacción de **dos fases diferentes** (como se ha señalado en el § 1 del capítulo III) la constante de Hamaker se determina por la polarizabilidad de las moléculas y por la densidad de ambas fases, con la particularidad de que $A_{12} \approx (A_1A_2)^{1/2}$. Para los sistemas *trifásicos* en los cuales cada una de las tres fases tiene concentración considerable de las moléculas es necesario tener en cuenta la interacción de las fases, o sea, utilizar tres constantes de Hamaker A_{ij} donde los subíndices se refieren a las fases correspondientes. La disminución del espesor de la capa intercalada lleva al acercamiento y al aumento de la interacción de las fases *1* y *3*, así como a la infiltración del medio *2* desde la capa intercalada hacia la fase volumétrica; los sumandos correspondientes a ello deben entrar en la expresión final con el signo negativo. Simultáneamente, el adelgazamiento de la capa intercalada da lugar al «desprendimiento» de la fase *2* desde las fases *1* y *3*, de modo que los sumandos correspondientes deben entrar con el signo positivo. Análogamente a este razonamiento cualitativo un análisis más estricto demuestra que las expresiones para la energía de interacción U_{mol} y la presión de acuñamiento Π_{mol} en este caso tienen la siguiente forma:

$$U_{mol} = -\frac{A_{13}+A_{22}-A_{12}-A_{23}}{12\pi h^2} = -\frac{A^*}{12\pi h^2}, \qquad \text{(IX—12)}$$

$$\Pi_{mol} = -\frac{A_{13}+A_{22}-A_{12}-A_{23}}{6\pi h^3} = -\frac{A^*}{6\pi h^3}, \qquad \text{(IX—13)}$$

donde la magnitud A^* es la constante compleja de Hamaker (véase el § 1 del capítulo III). En dependencia de la relación entre los valores de las constantes de Hamaker de interacción de las fases participantes A_{13}, A_{22}, A_{12} y A_{23} el signo de la presión de acuñamiento puede ser aquí tanto negativo, como positivo.

Para las películas simétricas del tipo 121 las expresiones (IX—12) y (IX—13) toman la siguiente forma:

$$U_{mol} = -\frac{A^*}{12\pi h^2} = -\frac{A_{11}+A_{22}-2A_{12}}{12\pi h^2}, \qquad \text{(IX—12a)}$$

$$\Pi_{mol} = -\frac{A^*}{6\pi h^2} = -\frac{A_{11}+A_{22}-2A_{12}}{6\pi h^3}, \qquad \text{(IX—13a)}$$

donde la constante compleja de Hamaker A*, como se ha señalado en el § 1 del capítulo III, es igual, aproximadamente, a $(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2$.

De este modo, es de esperar que para las **películas simétricas** la componente molecular de la presión de acuñamiento es negativa; esto corresponde a la tendencia al adelgazamiento de la capa intercalada del medio que separa las fases iguales. Al mismo tiempo es importante subrayar que en semejantes sistemas el valor de la constante compleja de Hamaker es tanto más bajo, cuanto más próximas son por su naturaleza las fases en interacción: la fase dispersa y el medio de dispersión; si las fases en contacto son muy próximas por la composición química y por la estructura, la magnitud A* puede disminuir hasta valores muy bajos del orden de 10^{-21} J (10^{-14} ergios) y menores; esta circunstancia da lugar al cambio de la naturaleza de la estabilidad de los sistemas dispersos.

Cualitativamente, el mismo resultado se puede obtener mediante un análisis más riguroso de las interacciones moleculares en los sistemas dispersos basado en la llamada teoría **macroscópica** de las fuerzas de Van der Waals desarrollada en los trabajos de E. M. Lifshits, I. E. Dzialoshinski y L. P. Pitaievski. A diferencia de la teoría microscópica de Hamaker, la macroscópica no contiene la suposición simplificada acerca del carácter aditivo de la interacción de las moléculas que forma la base de su suma realizada en el § 2 del capítulo I. La influencia recíproca de las moléculas en las fases condensadas puede cambiar los valores de la polarizabilidad y de las energías de ionización en comparación con sus valores para las moléculas individuales, dando lugar al carácter no aditivo de las acciones moleculares.

La base de la teoría macroscópica de la interacción molecular de las fases condensadas la forma la idea acerca de las fluctuaciones —que en éstas existen— del campo electromagnético las cuales salen fuera de los límites de las fases y, al entrar en interacción en el huelgo, engendran las fuerzas de atracción intermolecular. El carácter cuántico de semejantes fluctuaciones da lugar a que el aporte principal a las interacciones lo hacen las llamadas oscilaciones «cero» que no dependen de la temperatura; solamente a temperaturas muy altas es necesario tomar en consideración la naturaleza, relacionada con la temperatura, de las fluctuaciones. La característica de frecuencia de las fluctuaciones del campo electromagnético puede hallarse basándose en las propiedades ópticas de la fase condensada, a saber, a partir de la dependencia de los coeficientes de la verdadera (no relacionada con la dispersión de la luz; véase el § 1 del capítulo VI) absorción de la luz k_i en las fases en contacto respecto a la frecuencia ω.

Sin exponer detalladamente esta complicada teoría física insertemos sin deducción la expresión, que se desprende de dicha teoría y que se utiliza con frecuencia en las publicaciones, para la constante compleja de Hamaker en el caso más general de dos fases semiinfinitas *1* y *3* separadas por la película de la fase *2*:

$$A^* = \frac{3h}{16\pi} \int_0^\infty \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_3 - \varepsilon_2)}{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)(\varepsilon_2 + \varepsilon_3)} d\xi. \qquad \text{(IX—14)}$$

En esta expresión las magnitudes ε_i que son funciones de la variable ξ vienen determinadas por los coeficientes de absorción k_i de las fases correspondientes en función de la frecuencia ω:

$$\varepsilon_i = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{k_i(\omega)\, c}{(\omega^2 + \xi^2)} d\omega, \qquad \text{(IX—15)}$$

donde c es la velocidad de la luz. Fijémonos en que en el límite, para $\xi = 0$, las magnitudes ε_i son iguales a las constantes dieléctricas de las fases correspondientes.

Para el cálculo de las constantes de Hamaker, de acuerdo con la teoría de Lifshitz, es necesario conocer las características ópticas de las fases condensadas; actualmente, semejantes cálculos se han efectuado para una serie de sistemas simples, por excelencia, que incluyen dos fases iguales separadas por el vacío. Para el agua, por ejemplo, estos cálculos proporcionaron los valores de $5{,}13 \cdot 10^{-20}$ J ($5{,}13 \cdot 10^{-13}$ ergios), y para el cuarzo, $5{,}47 \cdot 10^{-20}$ J ($5{,}47 \times 10^{-13}$ ergios).

Para una película simétrica ($\varepsilon_1 = \varepsilon_3$) en el numerador de la expresión para A* entra el cuadrado de diferencia ($\varepsilon_1 - \varepsilon_2$) lo que concuerda con la relación (IX—12a).

Al pasar desde el examen de la interacción molecular de las fases condensadas separadas por una capa intercalada del medio de dispersión al análisis de la interacción molecular de las partículas de la fase dispersa es necesario señalar, en primer término, que la energía y la fuerza de interacción se deben referir al par de partículas en su conjunto, y no a la unidad de área de la capa intercalada, como se hizo antes. En este caso es preciso tener en cuenta que la energía de interacción y la magnitud de la presión de acuñamiento, además de la distancia entre las partículas y el valor de la constante compleja de Hamaker, se determinan también por las dimensiones y la forma de las partículas en interacción.

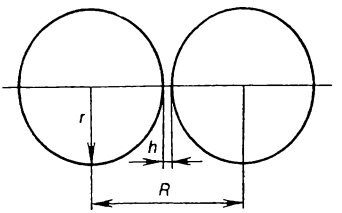


Fig. IX—4. Partículas separadas por un huelgo fino

Así, por ejemplo, para dos partículas esféricas con un mismo radio r, siendo la distancia entre los centros de las partículas igual a R y el ancho mínimo del huelgo entre sus superficies igual a $h = R - 2r$, la integración de las interacciones moleculares verificada por Hamaker dio la expresión general de la energía de atracción de las partículas:

$$u_{esf} = -\frac{A}{6}\left[\frac{2r^2}{R^2-4r^2} + 2\frac{r^2}{R^2} + \ln\left(1-4\frac{r^2}{R^2}\right)\right]. \qquad \text{(IX—16)}$$

Recalquemos que la magnitud u_{esf}, al igual que A, tiene la dimensión de energía.

Para una distancia grande entre los centros de las partículas $R \gg r$ la fórmula (IX—16), por desarrollo de los sumandos en series:

$$\ln\left(1-4\frac{r^2}{R^2}\right) \approx -4\frac{r^2}{R^2} - 8\frac{r^4}{R^4} - 64\frac{r^6}{3R^6} \quad \text{y}$$

$$\frac{2r^2}{R^2-4r^2} \approx 2\frac{r^2}{R^2} + 8\frac{r^4}{R^4} + 32\frac{r^6}{R^6}$$

puede reducirse a la forma análoga a la expresión para la interacción entre las moléculas (primer sumando en la expresión (I—18a))

$$u_{esf} \approx -\frac{16}{9}A\frac{r^6}{R^6} = -\left(\frac{4}{3}\pi r^3 n_1\right)^2 \frac{a_1}{R^6}, \qquad \text{(IX—16a)}$$

donde n_1 es el número de moléculas en una unidad de volumen de la partícula.

En otro caso límite, cuando el tamaño de las partículas es mucho mayor que el espesor del huelgo entre éstas: $r \gg h = R - 2r$ (fig. IX—4), la aportación principal a la expresión para u_{esf} la hace el primer sumando entre paréntesis que puede representarse en la forma

$$\frac{2r^2}{R^2-4r^2} = \frac{2r^2}{(R-2r)(R+2r)} \approx \frac{2r^2}{h(h+4r)} \approx \frac{r}{2h}.$$

Por consiguiente,

$$u_{esf} \approx -\frac{Ar}{12h}.$$

Durante la interacción de dos partículas esféricas separadas por una fina capa intercalada del medio de dispersión su energía de atracción se describe

por la expresión

$$u_{\text{est}} \approx -\frac{A^* r}{12h} = \pi h r U_{mol}. \qquad \text{(IX—16b)}$$

donde en la segunda igualdad se toma en consideración la relación (IX—12a). La fuerza de interacción de las partículas en este caso es igual a

$$F \approx -\frac{A^* r}{12h^2}. \qquad \text{(IX—17)}$$

De conformidad con las relaciones (IX—16b) y (IX—17) la fuerza de atracción de dos partículas esféricas iguales puede representarse como

$$F(h) = \pi r U_{mol}(h). \qquad \text{(IX—18)}$$

Deriaguin [5] obtuvo una expresión análoga válida para cualquier carácter de las fuerzas de interacción, es decir, del potencial $U(h)$ para las superficies curvas de forma arbitraria:

$$F(h) = \pi k U(h) = \pi k \Delta \mathcal{F}_{\text{pel}}(h); \qquad \text{(IX—18a)}$$

aquí k es un parámetro geométrico determinado por la curvatura de las superficies en contacto. Para dos partículas esféricas de radios distintos r' y r'': $k = 2r'r''/(r' + r'')$; para dos cilindros orientados uno respecto al otro bajo un ángulo directo $k = 2(r'r'')^{1/2}$.

La expresión (IX—17) nos indica uno de los caminos posibles más rectos para determinar la constante de Hamaker A y estudiar las fuerzas de atracción molecular entre las fases condensadas, a saber, la medición directa de la fuerza de atracción de las superficies sólidas con curvatura conocida en dependencia de la distancia h. Por primera vez tales mediciones fueron realizados por B. V. Deriaguin e I. I. Abrikósova en los experimentos con lentes de cuarzo [5] (con los radios de curvatura de 10 y de 25 cm), así como con lente y con una placa de cuarzo plana.

Los experimentos se llevaron a cabo con la ayuda de una balanza especialmente diseñada en la cual se mantenía de manera automática la distancia prefijada entre la placa y la lente y se medía el esfuerzo necesario para lograrlo. Estas mediciones dieron la posibilidad de evaluar la magnitud de la constante de interacción y confirmar la ley de variación de la fuerza con la distancia (preferentemente, las distancias correspondían a la interacción molecular con retardo). Más tarde, la determinación de la componente molecular (y de otras) de la presión de acuñamiento se realizó para diversos sistemas y por una serie de diferentes métodos [3]. Las investigaciones en este ámbito se desarrollan en Australia (B. Ninham, J. Israelachvili), Holanda (F. van Voorst Vader), RDA (H. Sonntag).

Al mismo tiempo, de un modo relativamente sencillo se puede determinar la **fuerza de cohesión**, es decir, el valor máximo de la fuerza de atracción de las partículas, recurriendo a la medición directa de la fuerza F_1 necesaria para desprender unas de otras las partículas macroscópicas (lo suficientemente grandes) de radio r_1. Esto permite, por una parte, evaluar a partir de las mediciones de F_1 la fuerza de cohesión $F_2 = (r_2/r_1) F_1$ para las partículas iguales por sus propiedades físico-químicas pero pequeñas en las dispersiones reales, por ejemplo, con el radio $r_2 \approx 10^{-8}$ m (es decir, en los casos en que no pueden realizarse mediciones directas de tal género).

Por otra parte, de acuerdo con la ecuación de Deriaguin (IX—18a) por la fuerza de cohesión F_1 se halla **la energía específica de interacción de dos superficies plano-paralelas** $U(h_0)$ que se encuentran a la distancia de equilibrio h_0,

a saber: $-U(h_0) = F_1/\pi r_1$. El valor de h_0 es igual, aproximadamente, a la distancia intermolecular b en el volumen de la fase condensada (o al tamaño de las moléculas adsorbidas del medio). Para $h > h_0$ actúan las fuerzas de atracción de distinta naturaleza (en adelante, para mayor sencillez, nos limitamos a interacciones de dispersión); para $h < h_0$ aumenta bruscamente la repulsión de Born. Respectivamente, a la distancia h_0 corresponde el mínimo de energía específica de interacción (de energía libre excesiva de la película) $U(h_0) = \mathcal{F}\Delta_{pel}(h_0)$ (fig. IX—5); éste se denomina primario, o bien, mínimo potencial próximo.

Aquí se debe tener presente que durante el acercamiento de las superficies (adelgazamiento de la película) las fuerzas de atracción incrementan con relativa lentitud, en el caso dado —para las interacciones de dispersión— de conformidad con la ley $1/h^3$; por el contrario, las fuerzas de repulsión hasta cierto valor, lo suficientemente pequeño, de h en la práctica no se dejan sentir, pero después, a medida que sigue disminuyendo h, se acrecientan de una forma extraordinariamente brusca, por ejemplo, de acuerdo con la ley $1/h^n$, donde $n \approx 10$. Como resultado, durante el acercamiento de las superficies hasta la distancia de equilibrio h_0 la parte prevaleciente de trabajo pertenece a las fuerzas de atracción, y la profundidad del mínimo potencial primario es próxima por su valor absoluto al trabajo de las fuerzas de atracción, es decir, a la componente molecular de la energía $\Delta\mathcal{F}_{pel}(h)$, como se advierte de la fig. IX—5.

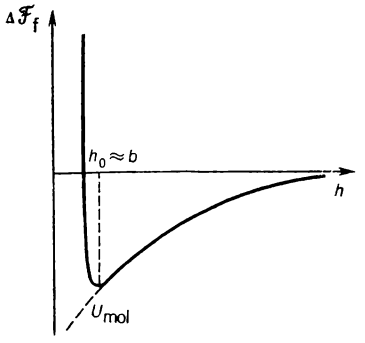


Fig. IX—5. Variación de la energía libre excesiva de la película ($\Delta\mathcal{F}_{pel}$) en función de su espesor (h)

La energía de interacción de las **partículas** $u_{esf}(h)$ también tiene un mínimo para las distancias próximas a $h_0 \approx b$. Para las partículas de un sol de radio r_2 la profundidad de este mínimo es igual (por su valor absoluto) a la energía de cohesión u_k durante el contacto entre una pareja de partículas en el coagulado. La medición de la fuerza de cohesión F_1 de partículas macroscópicas permite evaluar esta magnitud, en correspondencia con las expresiones (IX—16b) y (IX—17):

$$u_k \approx \frac{A^* r_2}{12 h_0} = (r_2/r_1) F_1 h_0. \qquad \text{(IX—19)}$$

Tomando en consideración la expresión (IX—16b) tenemos también

$$u_k \approx -\pi r h_0 U_{mol}(h_0). \qquad \text{(IX—20)}$$

Cabe señalar que precisamente esta magnitud u_k se ha utilizado antes (véase el § 1 del presente capítulo) como parámetro criterial que determinaba las condiciones de equilibrio peptización⇄coagulación y de estabilidad termodinámica del sistema disperso frente a la coagulación. De acuerdo con la expresión (IX—4a) un sistema disperso es estable si $u_k \leqslant \beta^* kT/\frac{1}{2}Z$, lo cual para $\beta^* \approx 10...20$ y $Z \approx 2...3$ constituye, aproximadamente 10...15 kT.

Las relaciones (IX—19) y (IX—18a) permiten escribir la condición de estabilidad del sistema disperso a la agregación de una forma algo diferente, introduciendo explícitamente la

magnitud $U(h_0)$ que se determina por vía experimental [6]. Al sustituir en la ecuación (IX—4a) la expresión $-U(h_0) = u_k \pi r h_0$ obtenida de las relaciones mencionadas hallamos:

$$-U(h_0) \leqslant U_c \approx \frac{\beta^* kT}{\frac{1}{2} Z\pi r h_0}. \qquad \text{(IX—21)}$$

De conformidad con ello, para $-U(h_0) > U_c$ el sistema es inestable: la peptización es imposible. La magnitud U_c caracteriza aquella profundidad crítica del mínimo primario (de la magnitud específica en unidades J/m²) para la cual la ulterior coagulación se convierte en termodinámicamente desventajosa: en el sistema se establece el equilibrio entre los procesos de peptización y de coagulación. Para un sistema disperso con las partículas de radio $r \approx \approx 10^{-8}$ m, para $h_0 \approx 2 \cdot 10^{-10}$ m, a la condición de semejante equilibrio (a los valores de $u_k \approx 10 \ldots 15$ kT) corresponde el valor de U_c igual a varios (hasta 10) mJ/m².

De acuerdo con lo expuesto en el § 2 del capítulo I, la magnitud $-U(h_0)$ no supera el valor duplicado de la tensión superficial del límite interfacial de separación: $-U(h_0) \leqslant 2\sigma$. Por consiguiente, en el sistema examinado la estabilidad termodinámica a la agregación (el carácter «seudoliófilo» del sistema) es posible para los valores de σ que alcanzan varios mJ/m², lo que supera considerablemente (más que en un orden de magnitud) el valor crítico de σ que determina la condición de la total estabilidad termodinámica de los sistemas liófilos verdaderos a los cuales está dedicado el capítulo VIII. De este modo, cuando se describen los sistemas seudoliófilos que se engendran durante la dispersión espontánea de los agregados, el valor crítico de la energía libre específica de interacción de las partículas U_c desempeña el mismo papel que la tensión superficial crítica σ_c en el caso de sistemas liófilos verdaderos. Las condiciones de estabilidad de los sistemas dispersos a la coagulación, analizadas anteriormente, incluyendo las evaluaciones de los parámetros críticos U_c y u_k, han obtenido una confirmación experimental directa (véase el § 4 del capítulo X).

Se debe señalar que los valores críticos de la energía de interacción de las partículas U_c y u_k) dependen de una serie de parámetros y se desviarán hacia uno u otro lado durante su variación. Así, por ejemplo, para el aumento del grado de dispersión del sistema: la disminución de r, conservándose el valor de $h_0 \approx 2 \cdot 10^{-10}$ m, la energía de cohesión de las partículas que están en contacto u_k disminuye y, en correspondencia, la condición de estabilidad del sistema a la coagulación puede cumplirse con mayores valores de U_c (y, más aún, de σ), es decir, el límite de estabilidad termodinámica se desplaza a la zona de sistemas más liófobos. En esta misma dirección influye sobre las magnitudes U_c y u_k la disminución de la concentración de las partículas de la fase dispersa (el aumento del parámetro β^*).

Como se ha demostrado con anterioridad (véase la relación IX—19), la energía de la interacción molecular de las partículas depende de la naturaleza de la fase dispersa y del medio de dispersión, lo que se refleja por la magnitud de la constante compleja de Hamaker A*. Teniendo en cuenta esta circunstancia, la condición de estabilidad del sistema a la coagulación puede representarse en la siguiente forma:

$$\beta^* kT \geqslant \frac{\frac{1}{2} ZA^* r}{12 h_0}. \qquad \text{(IX-21a)}$$

Por cuanto $\beta^* = \ln(n_a/n_p)$ (véase la pág. 264), la concentración de equilibrio de las partículas peptizadas n_p sobre el agregado puede expresarse como:

$$n_p = n_a \exp\left(-\frac{\frac{1}{2} ZA^* r}{12 h_0 kT}\right), \qquad \text{(IX—22)}$$

lo que corresponde a la relación (IX—5).

Para los sistemas liófobos típicos con el valor característico de $A^* \approx \approx 10^{-19}$ J (por ejemplo, dispersiones de hidrocarburos sólidos en agua), para $r \approx 10^{-8}$ m y $h_0 \approx 2 \cdot 10^{-10}$ m, la energía de interacción de las partículas en contacto, de acuerdo con la expresión (IX—19), constituye

$$u_k = \frac{10^{-19} \cdot 10^{-8}}{12 \cdot 2 \cdot 10^{-10}} \approx 4 \cdot 10^{-19} \text{J} \approx 100 \text{ kT},$$

lo que supera sustancialmente el valor de $u_k \approx 10...15$ crítico para tales sistemas y corresponde a plena inestabilidad termodinámica. Con el fin de lograr que el sistema examinado llegue a ser estable a la agregación, el valor de la constante compleja de Hamaker A* debe ser disminuido hasta 10^{-20} J y menos, o bien, tienen que actuar factores de estabilización de otra naturaleza (otras componentes de la presión de acuñamiento) que aseguren la disminución de la cohesión de las partículas en contacto. La naturaleza de estos factores de estabilidad y las condiciones de estabilización de los sistemas dispersos se analizan en los párrafos que siguen.

§ 3. Factores de estabilización de los sistemas dispersos

Con anterioridad, se ha señalado reiteradas veces que los sistemas dispersos liófobos, debido a un gran exceso de energía superficial libre en el límite de separación de las fases, son termodinámicamente inestables en comparación con los correspondientes sistemas macroheterogéneos. Al mismo tiempo, muchos sistemas dispersos liófobos pueden ser estables desde el punto de vista de agregación, manteniendo esta estabilidad durante un lapso como se quiera prolongado. En semejantes sistemas actúan unos u otros factores que contribuyen a la estabilización. En el presente párrafo se examinan los factores termodinámicos y cinéticos de estabilización de los sistemas dispersos, con la particularidad de que algunos de estos factores aquí solamente se nombran y su descripción detallada se da en párrafos individuales.

1. Elasticidad eficaz de las películas con capasde adsorción de sustancias tensoactivas. El aumento de las dimensiones de la película relacionado, por ejemplo, con su deformación (flexión, dilatación) bajo la acción externa conduce a la variación de las condiciones de equilibrio de la capa de adsorción con la disolución de sustancias tensoactivas en la parte de volumen de la película. Si la deformación transcurre lentamente y el espesor de la película es pequeño su dilatación provoca la salida de una parte de las moléculas de sustancia tensoactiva a partir del volumen a la superficie de la película, es decir, la disminución de la concentración de la sustancia tensoactiva en el volumen; como consecuencia, disminuye la adsorción de equilibrio y, respectivamente, aumenta la tensión superficial (*efecto Gibbs*). La dependencia, que surge a costa de ello, de la tensión superficial respecto a las dimensiones de la película (respecto a su área) es equivalente a la existencia del módulo eficaz de elasticidad igual a:

$$E_{se} = 2\left.\frac{\Delta\sigma}{\Delta S/S}\right|_{\Delta S\to 0} = 2\frac{d\sigma}{d\ln S} \qquad \text{(IX—23)}$$

La aparición de la elasticidad eficaz es de especial importancia para las emulsiones en las cuales la tensión interfacial es pequeña y no puede asegurar, de por sí, la estabilidad de la superficie contra la deformación durante las acciones accidentales. El efecto Gibbs pertenece al número de **factores termodinámicos** de estabilidad (aquí se tiene en cuenta la naturaleza del efecto, sin embargo, no se supone, ni mucho menos, que el factor dado puede asegurar una alta estabilidad).

Si la velocidad de dilatación de la película es tan grande que en el tiempo de su deformación no puede establecerse el equilibrio entre la capa de adsorción y la parte interior (de volumen) de la película, entonces, el módulo de elasticidad eficaz resulta elevado. Esta circunstancia contribuye al mayor —que en el caso de efecto gibbsiano de equilibrio— aumento de estabilidad de las películas y, respectivamente, del sistema disperso. El grado de establecimiento de equilibrio entre la capa de adsorción y la parte interior de la película y, por consi-

guiente, también la magnitud del módulo de elasticidad eficaz se determinan por la velocidad de difusión de la sustancia tensoactiva desde el volumen de la película hacia su superficie y dependen del tipo de sustancia tensoactiva. Durante una deformación rápida y, sobre todo, local se altera también la distribución de equilibrio de la sustancia por la superficie de la película, lo que asimismo da lugar al aumento del módulo de elasticidad eficaz. En el caso dado un papel sustancial pertenece a la migración superficial de las moléculas de sustancia tensoactiva desde la zona con alta adsorción (la parte no deformada de la película) hacia la zona con el valor rebajado de Γ (la parte deformada). Este factor de estabilidad que se manifiesta en ausencia de equilibrio en la superficie y de equilibrio entre la capa de adsorción y la parte interior de la película se denomina *efecto Marangoni—Gibbs*.

2. Repulsión electrostática de las partes difusas de las dobles capas eléctricas según Deriaguin (componente iono-electrostática de la presión de acuñamiento). Este fenómeno representa el factor termodinámico de estabilidad de agregación de los sistemas dispersos. Este factor se analizará detalladamente en el § 4 del presente capítulo.

A la par de ello, con arreglo a las condiciones de equilibrio de Deriaguin, se han introducido conceptos también acerca de otras componentes de la presión de acuñamiento que contribuyen a la estabilidad del sistema (es decir, positivas). A éstas pertenece, en particular, la componente **estructural** relacionada con el solapado de las capas límites del medio de dispersión las cuales se engendran junto a las superficies sólidas liófilas con respecto al medio y tienen una estructura distinta a la del líquido en el volumen. Deriaguin examinó también la componente **de adsorción** de la presión de acuñamiento debida al solapado de las capas de adsorción difusas durante el acercamiento de las superficies [3].

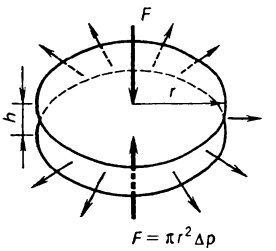


Fig. IX—6. Esquema para analizar la cinética del adelgazamiento del huelgo durante el escurrimiento del líquido

3. La resistencia hidrodinámica de la capa intercalada del medio al escurrimiento es uno de los factores cinéticos de estabilidad. El adelgazamiento de la capa intercalada del medio de dispersión en el proceso de coagulación está relacionado con el escurrimiento viscoso del líquido desde el estrecho huelgo entre las partículas. Para las partículas sólidas la velocidad de flujo del líquido en el límite de separación de las fases es igual a cero, y en el centro del huelgo es máxima. La velocidad de disminución de la anchura del huelgo dh/dt entre dos superficies plano-paralelas en forma de círculo de radio r (fig. IX—6) está ligada con el volumen del líquido que escurre a través de la superficie lateral del huelgo cilíndrico por un segundo dV/dt mediante la relación

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{1}{\pi r^2}\frac{dV}{dt}.$$

Si Δp es cierto valor medio de la presión excesiva bajo la cual se encuentra el líquido en el huelgo, entonces, de conformidad con la ecuación de Newton (véase el capítulo XI), la magnitud dV/dt debe ser inversamente proporcional a la viscosidad del líquido η y directamente proporcional al gradiente de presión, es decir, a la magnitud del orden de $\Delta p/r$, así como al perímetro del huelgo $2\pi r$ a través del cual tiene lugar el escurrimiento del líquido y a cierto grado del espesor del huelgo h^n (por analogía con el flujo de líquido por el tubo capilar

descrito por la ecuación de Poiseuille), es decir

$$\frac{dh}{dt} \backsim -\frac{1}{\pi r^2} \frac{\Delta p}{\eta r} 2\pi r h^n.$$

De la dimensión de las magnitudes que forman parte de esta expresión se infiere que $n = 3$; la resolución rigurosa del problema nos da el coeficiente adimensional 2/3. De este modo

$$\frac{dh}{dt} = -\frac{2}{3} \frac{\Delta p h^3}{\eta r^2}. \qquad \text{(IX—24)}$$

Cuando el medio de dispersión es altamente viscoso, la resistencia de la capa intercalada al adelgazamiento puede asegurar una estabilidad muy elevada o, como por ejemplo en los vidrios, una estabilidad de hecho ilimitada del sistema a la coagulación y, por consiguiente, también a la coalescencia.

La presión Δp y la fuerza total que comprime las superficies de la película $F = \pi r^2 \Delta p$ pueden tener diferente naturaleza en dependencia del tipo de películas (capas intercaladas líquidas entre las superficies sólidas, películas que mojan en soportes sólidos, películas de espuma y de emulsión libres, etc.), del carácter de las condiciones límites en la zona de contacto de la película con la fase macroscópica, así como en dependencia del grado de desviación respecto al equilibrio. Así, por ejemplo, en todos los casos mencionados un papel mayor o menor pertenece a la presión de acuñamiento Π; para las películas finas alejadas del estado de equilibrio termodinámico la magnitud Δp puede, en la práctica, determinarse enteramente por el valor de Π. Para los sistemas con los límites fácilmente movibles de separación entre la fase dispersa y el medio de dispersión, la función de Δp lo puede desempeñar la presión capilar que es de especial importancia para las películas relativamente gruesas y para las películas finas que se aproximan al estado de equilibrio termodinámico. El acercamiento de las partículas sólidas separadas por la capa intercalada del medio puede tener lugar bajo la acción de la fuerza exterior F, por ejemplo, de la fuerza de gravedad.

El estudio de la cinética de adelgazamiento de las películas finas, estudio que se realiza con la ayuda de métodos experimentales descritos en el § 2 del capítulo X, permite obtener datos importantes acerca de la naturaleza de las fuerzas que actúan en semejantes películas y, por consiguiente, también acerca de la naturaleza de la estabilidad de los sistemas dispersos.

La relación (VIII—24) denominada *ecuación de Reynolds* se anota, con frecuencia, en la siguiente forma:

$$\frac{d\,(1/h^2)}{dt} = \frac{4}{3} \frac{\Delta p}{\eta r^2}. \qquad \text{(IX—24a)}$$

Cuando se analizan los datos experimentales es conveniente considerar la dependencia $1/h^2\ (t)$. Este enfoque, para los valores conocidos de η y r, da la posibilidad de determinar el valor de Δp, guiándose por el ángulo de inclinación de la curva experimental (véase el capítulo X) [7, 8].

La magnitud Δp hallada por este método caracteriza la resistencia viscosa del medio al adelgazamiento de la película durante la aproximación de las partículas y puede considerarse como magnitud análoga a la presión de acuñamiento positiva, su *componente viscosa*. De este modo, el concepto de presión de acuñamiento introducido por Deriaguin con arreglo a las condiciones de equilibrio es decir, independientemente del tiempo y en ausencia de disipación de la energía, puede extenderse también a los procesos no equilibrados que se acompañan de disipación de energía cuyos parámetros dependen del tiempo. Está claro que

en el último caso se analizan no los factores termodinámicos de estabilidad, sino los cinéticos.

Si el adelgazamiento de la película transcurre tan sólo bajo la acción de la componente molecular de la presión de acuñamiento, entonces $\Delta p = -\Pi(h)$. Esta circunstancia permite, basándose en los datos experimentales acerca de la cinética del adelgazamiento de las películas (basándose en la dependencia $1/h^2(t)$), determinar la componente molecular de la presión de acuñamiento.

En el caso de un límite de separación fácilmente movible entre la fase dispersa y el medio de dispersión (espumas y emulsiones) la condición de igualdad a cero de la velocidad de flujo de líquido en la interfase, que determina la aplicabilidad de la ecuación de Reynolds, puede dejar de cumplirse, y el adelgazamiento de la película transcurrirá más rápidamente. Sin embargo, en las películas de espuma y de emulsión estabilizadas por las capas de adsorción de sustancias tensoactivas las condiciones de escurrimiento del líquido se aproximan a las condiciones de escurrimiento desde el huelgo entre las superficies sólidas incluso en el caso de que las moléculas de sustancia tensoactiva no forman una película continua a semejanza de sólido. Este hecho está relacionado con que para los valores de adsorción de sustancias tensoactivas menores que la adsorción límite $\Gamma_{\text{máx}}$ el movimiento de la superficie del líquido da lugar a la transferencia de una parte de moléculas de sustancia tensoactiva de la capa de adsorción desde los sectores centrales de la película hacia los periféricos adjuntos a los canales de Gibbs-Plateau. Como resultado, el valor de adsorción disminuye en el centro de la película y aumenta en la periferia, lo que implica la aparición del gradiente de tensión superficial (gradiente de presión bidimensional) a lo largo de la superficie de la película, es decir, se pone de manifiesto el efecto Marangoni—Gibbs mencionado antes. Este gradiente de tensión superficial, en un grado considerable, puede equilibrar la tendencia de las capas límites de la película líquida al escurrimiento; en este caso la superficie parece como si adquiriese propiedades «a semejanza de sólido», y se establece el régimen de flujo definido por la ecuación de Reynolds (IX—24).

El análisis de las condiciones de equilibrio dinámico de las fuerzas de resistencia viscosa cuando disminuye el espesor de la película, así como de la fuerza motriz del proceso de adelgazamiento Δp y del gradiente de tensión superficial que surge durante el escurrimiento demuestra que esta «solidificación» de la superficie se engendra en el caso de que el salto de las tensiones superficiales entre la parte central y la periferia de la película $\Delta\sigma$ satisface la condición:

$$2\Delta\sigma = h\Delta p. \qquad \text{(IX—25)}$$

En las películas gruesas ($h \geqslant 1$ μm) el escurrimiento del líquido viene condicionado, principalmente, por la presión capilar, es decir $\Delta p \approx |p_\sigma|$. Para las películas de una extensión no grande, como se ha señalado antes, dicha presión constituye $|p_\sigma| \approx 2\sigma/r_1$, donde r_1 es el radio medio de curvatura de la superficie del canal de Gibbs—Plateau. Para $\sigma \approx 70$ mN/m y $r_1 \approx 1$ mm tenemos $\Delta p \approx -p_\sigma \approx 1400$ mN/m; en este caso, para $h \approx 1$ μm a la condición (IX—25) corresponde un valor muy pequeño de $\Delta\sigma \approx 7 \cdot 10^{-2}$ mN/m. Por esta razón, incluso pequeñas impurezas de sustancias tensoactivas son capaces de asegurar la «solidificación» de la superficie de la película retardando el escurrimiento del medio de dispersión y adelgazamiento de la película.

4. **Barrera mecánico-estructural según Rebínder.** Este es el factor de la más fuerte estabilización capaz de asegurar una estabilidad de agregación prácticamente ilimitada de los sistemas dispersos (incluyendo los concentrados). Detalladamente, este factor de estabilidad se examina en el § 5 del presente capítulo.

§ 4. Componente electrostática de la presión de acuñamiento y su papel en la estabilidad de los sistemas dispersos

Uno de los factores de estabilidad de los sistemas dispersos más elaborados desde el punto de vista teórico es la interacción electrostática de las capas de difusión de los iones que rodean las partículas de la fase dispersa. La teoría del factor electrostático de estabilidad fue desarrollada en los trabajos de B. V. Deriaguin y L. D. Landau y, más tarde, independientemente, por los científicos holandeses E. Verwey y J. Overbeek [3]. Esta teoría que por el

nombre de sus creadores recibió el nombre de *teoría de DLVO* se basa en la comparación de la repulsión electrostática de las capas iónicas difusas de dos partículas y de su atracción molecular.

Con el fin de obtener las expresiones para la componente electrostática de la presión de acuñamiento Π_{el} y para la energía de la película que constituyen la base de la teoría de DLVO examinemos la distribución del potencial en la disolución de electrólito (lo suficientemente diluida) en el huelgo entre dos superficies paralelas de carga homónima (fig. IX—7). Como se ha demostrado en el capítulo VII, cerca de la superficie cargada existe una capa difusa ensanchada de concentración preferente de los iones contrarios (iones contrarios) en la cual el potencial disminuye desde el valor φ_d (en el límite de la capa de adsorción) hasta cero a una distancia infinitamente grande hacia ésta (curvas de trazos en la fig. IX—7). En adelante, para mayor sencillez de anotación, utilizaremos en vez de φ_d el potencial de superficie φ_0 abstrayéndonos de la parte de adsorción de la doble capa eléctrica, ahora bien, si es necesario tomarla en consideración, en las expresiones ulteriores conviene sustituir φ_0 por φ_d y la coordenada x por $x-d$. Cuando las superficies cargadas se acercan a unas distancias conmensurables con el espesor de la atmósfera iónica $\delta = 1/\varkappa$ (véase el capítulo VII) tiene lugar la variación de la distribución del potencial en el huelgo entre las superficies, y en el centro del huelgo aparece un mínimo del potencial (curva continua en la fig. IX—7). Para hallar esta distribución del potencial es necesario, al igual que durante el examen de la capa difusa unitaria en un medio semiinfinito, resolver la ecuación de Poisson—Boltzmann, pero con nuevas condiciones límite: $d\varphi/dx = 0$ no para $x \to \infty$, sino para $x = h/2$, donde $\varphi\,(h/2) \neq 0$. Esta variación de las condiciones límite provoca ciertas complicaciones matemáticas (aparición de integrales elípticas). Sin embargo, a distancias lo suficientemente grandes desde ambas superficies es posible limitarse a la aproximación que utiliza la suma (la superposición) de los potenciales. El potencial en el centro del huelgo $\varphi\,(h/2)$ en esta aproximación es igual al valor duplicado del potencial de la capa difusa unitaria a la misma distancia $h/2$ desde la superficie $\varphi_1\,(h/2)$:

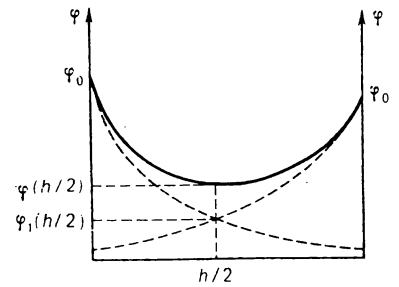


Fig. IX—7. Distribución del potencial en el huelgo entre dos superficies cargadas en una disolución de electrólito

$$\varphi\,(h/2) = 2\varphi_1\,(h/2).$$

Por cuanto para tales distancias desde la superficie se puede hacer uso de la aproximación (VII—23a), obtenemos:

$$\varphi\,(h/2) = \frac{8kT}{ze}\,\gamma e^{-\varkappa h/2} \qquad \text{(IX—26)}$$

donde $\gamma = \text{th}\left(\frac{ze\,\varphi_0}{4kT}\right)$; z es la valencia de los iones contrarios, y e, la carga del electrón.

De acuerdo con la relación (VII—16c), al valor del potencial en el centro del huelgo le corresponde la densidad excesiva de la carga $\rho_V\,(h/2)$:

$$\rho_V\,(h/2) = -2zen_0\,\text{sh}\left[\frac{ze\varphi\,(h/2)}{kT}\right] \approx -\,2\,\frac{z^2e^2n_0\varphi\,(h/2)}{kT}. \qquad \text{(IX—27)}$$

El producto $\rho_V (h/2)\, \varphi (h/2)$ caracteriza la densidad de la energía electrostática en el centro del huelgo, es decir, el trabajo de concentración de los iones contrarios durante el acercamiento de las superficies cargadas. Al mismo tiempo, de conformidad con la expresión (IX—7), la densidad de la energía en la película representa la presión de acuñamiento, en el caso dado, su componente electrostática Π_{el}. Durante un examen más exacto aquí se incluirá, además, cierto coeficiente numérico (1/2). En resumen, la componente electrostática de la presión de acuñamiento puede expresarse, de modo aproximado, de la siguiente forma:

$$\Pi_{el} \approx -\frac{1}{2}\rho_V (h/2)\, \varphi (h/2) \approx \frac{z^2 e^2 n_0 \varphi^2 (h/2)}{kT} = 64 n_0 kT \gamma^2 e^{-\varkappa h} \quad \text{(IX—28a)}$$

Con un enfoque estricto del cálculo de la variación de la energía durante la disminución del huelgo entre las superficies cargadas, la expresión para la componente electrostática de la presión de acuñamiento se debe escribir en la siguiente forma:

$$\Pi_{el} = -\int_0^{\varphi(h/2)} \rho_V (h/2)\, d\varphi.$$

Teniendo en cuenta la expresión (IX—27), la integración de esta expresión nos da:

$$\Pi_{el} = 2 n_0 kT \operatorname{ch}\left[\frac{ze\varphi (h/2)}{kT}\right] - 2 n_0 kT. \quad \text{(IX—28)}$$

A la expresión (IX—28) para la componente electrostática de la presión de acuñamiento se puede asignar el siguiente sentido físico patente. De conformidad con (VII—44), el primer sumando de esta expresión representa la presión osmótica de los iones en el centro del huelgo, y el segundo, la presión osmótica en el volumen del medio de dispersión. Esta es la razón por la cual se puede decir que la presión de acuñamiento es igual a la diferencia de las presiones osmóticas bajo cuya acción el medio tiende a infiltrarse en la capa intercalada «acuñándola». Para valores pequeños de $\varphi (h/2)$ el desarrollo del coseno hiperbólico en la serie $\operatorname{ch} y \approx 1 + \frac{y^2}{2}$ nos da la expresión (IX—28a).

De este modo, la estructura de la parte difusa de la doble capa eléctrica determina la dependencia de la componente electrostática de la presión de acuñamiento respecto al espesor de las películas; el apantallamiento de la superficie cargada mediante una capa de iones contrarios conduce a que con el aumento del espesor de la película caiga bruscamente la componente electrostática de la presión de acuñamiento.

Para una superficie débilmente cargada, cuando

$$\varphi_0 < \frac{4kT}{ze} \text{ y } \gamma = \operatorname{th}\left[\frac{ze\varphi_0}{4kT}\right] \frac{ze\varphi_0}{4kT},$$

la expresión (IX—28a) toma la forma

$$\Pi_{el} \approx \frac{4 z^2 e^2 \varphi_0^2 n_0}{kT} e^{-\varkappa h}, \quad \text{(IX—28b)}$$

o sea, la componente electrostática de la presión de acuñamiento es proporcional al cuadrado del potencial de la superficie φ_0.

Para una superficie fuertemente cargada, cuando $\varphi_0 > \frac{4kT}{ze}$ y $\gamma \approx 1$, la presión de acuñamiento es igual a

$$\Pi_{el} \approx 64 n_0 kT e^{-\varkappa h}. \quad \text{(IX—28c)}$$

En este caso, Π_{el} no depende del potencial de la superficie: tiene lugar un apantallamiento sustancial de la superficie por los iones contrarios. En la

fig. IX—8 se representa el aspecto general de la variación de la presión de acuñamiento en función de φ_0 para cierto espesor constante de la capa intercalada del medio h: se trata de un cambio brusco de Π_{el} para potenciales pequeñas de la superficie y el mantenimiento de su valor constante para φ_0 grandes. El aumento de la concentración de los electrólitos que provoca el incremento de la magnitud $\varkappa \backsim \sqrt{n_0}$ (véase el § 2 del capítulo VII), implica la disminución de la presión de acuñamiento de la capa intercalada de espesor dado.

La integración de la expresión (IX—28a) respecto al espesor de la capa intercalada permite, de conformidad con la relación (IX—8), determinar la variación de su energía: $\Delta\mathcal{F}_{pel}$. Siendo constante el potencial, esto nos da:

$$\Delta\mathcal{F}_{pel(el)} \approx \frac{64 n_0 kT\gamma^2}{\varkappa} e^{-\varkappa h}. \qquad \text{(IX—29)}$$

Las expresiones halladas para la componente electrostática de la presión de acuñamiento y de la energía de la película corresponden a la repulsión (son

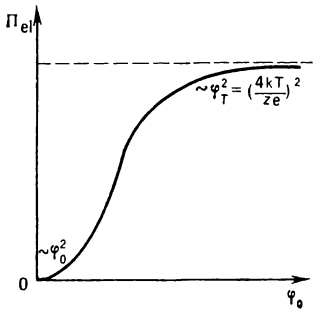


Fig. IX—8. Variación de la componente electrostática de la presión de acuñamiento Π_{el} en función del potencial φ_0

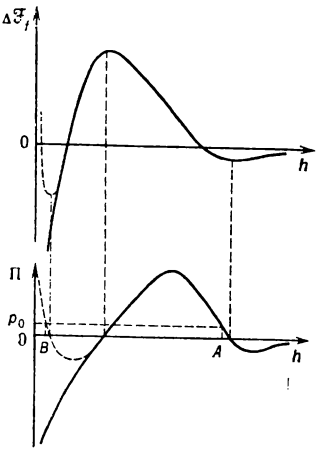


Fig. IX—9. Variación de la energía libre excesiva ($\Delta\mathcal{F}_{pel}$) y de la presión de acuñamiento (Π) en función del espesor de la película (h)

positivas). Ahora éstas pueden compararse con las expresiones obtenidas antes para las componentes moleculares de dichas magnitudes (hablando en general, negativas, que describen la atracción). Esta circunstancia da la posibilidad de examinar, en correspondencia con la teoría de DLVO, la naturaleza de la estabilidad de las películas finas y, respectivamente, de los sistemas dispersos estabilizados por las capas iónicas difusas. Al sumar las expresiones (IX—28a) y (IX—29) con las expresiones (IX—13) y (IX—12a), obtenemos:

$$\Pi = 64 n_0 kT\gamma^2 e^{-\varkappa h} - \frac{A^*}{6\pi h^3}, \qquad \text{(IX—30)}$$

$$\Delta\mathcal{F}_{pel} = \frac{64 n_0 kT\gamma^2}{\varkappa} e^{-\varkappa h} - \frac{A^*}{12\pi h^2}. \qquad \text{(IX—31)}$$

Curvas típicas correspondientes a las ecuaciones (IX—30) y (IX—31) se representan en la fig. IX—9. La aparición de un mínimo a grandes distancias h (el llamado mínimo *secundario*, o *lejano* de potencial), siendo el espesor de las películas igual a $h \gg 1/\varkappa$, está relacionada con el hecho de que la repulsión

electrostática de las capas difusas disminuye con la distancia más bruscamente que las interacciones moleculares. Las interacciones moleculares prevalecen también para el espesor pequeño de las películas; la variación del signo de las derivadas provoca la aparición en las curvas $\Pi(h)$ y $\Delta\mathcal{F}_{pel}(h)$ de un mínimo. Finalmente, se debe tener presente que en los sistemas reales, a las distancias más pequeñas $h \sim b$ actúan fuerzas de repulsión de otra naturaleza: la repulsión de «Born», mencionada en el capítulo I, así como otras componentes de la tensión de acuñamiento, por ejemplo, relacionadas con la solvatación de la superficie por las moléculas del medio de dispersión o con la formación de capas de adsorción resistentes. Debido a ello no tiene lugar una caída ilimitada de las magnitudes Π y $\Delta\mathcal{F}_{pel}$ dada por las expresiones (IX—30) y (IX—31), cuando el espesor de la película disminuye a cero, sino se engendra cierto mínimo, puede ser incluso sumamente profundo: mínimo *primario*, o *próximo*, de potencial. De acuerdo con las expresiones (IX—7) y (IX—8), a los extremos en la curva $\Delta\mathcal{F}_{pel}(h)$ les corresponden los puntos de intersección de la curva $\Pi(h)$ con el eje de abscisas (véase la fig. IX—9).

El adelgazamiento de las películas de espuma y de emulsión puede provocar la aparición de un estado de equilibrio metaestable al cual corresponde la condición $\Pi = -p_\sigma$ (punto A en la fig. IX—9). En este caso, el espesor de la película depende de la concentración del electrólito: al aumentar la concentración del electrólito, cuando disminuye la componente electrostática de la presión de acuñamiento, tiene lugar la disminución del espesor de equilibrio de la película. Mientras la película no es muy fina ($h \sim 1$ μm) ésta viene coloreada por las bandas interferenciales. Para altas concentraciones del electrólito tienen un espesor tan pequeño que pierden la capacidad de reflejar la luz; en este caso se crean las llamadas películas primarias (u ordinarias) negras. Además, con el crecimiento de la concentración del electrólito disminuye también la altura de la barrera energética que impide la salida de la película de este estado de equilibrio metaestable, es decir, disminuye su estabilidad. Las oscilaciones térmicas de la superficie —la aparición en ésta de ondas de Mandelshtam que se han examinado en el § 1 del capítulo VIII— contribuyen a la superación de esta barrera de potencial. Si en estas circunstancias no están presentes otros factores de estabilización, tal superación (local) de la barrera energética conduce a la ruptura de la película.

En el caso de películas altamente estables estabilizadas por las capas de adsorción de sustancias tensoactivas la superación de la barrera de potencial no conduce, sin embargo, a la ruptura de la película, sino provoca la aparición de un nuevo estado de equilibrio metaestable que corresponde al mínimo próximo (al punto B en la fig. IX—9); en estas circunstancias se forman películas negras secundarias (o newtonianas) muy finas y sumamente estables. El estudio de la naturaleza de la estabilidad de las películas negras es una de las tareas centrales de la química coloidal moderna; a pesar del gran número de trabajos realizados en este ámbito, por ahora no se han elaborado todavía criterios únicos acerca de la naturaleza de las fuerzas que determinan la alta estabilidad de las películas negras (véase más detalladamente en el capítulo X).

En conclusión de este párrafo señalemos que durante el examen de la naturaleza de la estabilidad de los sistemas altamente dispersos estabilizados por capas iónicas difusas (teniendo en cuenta el papel perteneciente al movimiento térmico de las partículas) es preciso pasar de la energía por unidad de superficie del área de la película a la energía total de interacción de las partículas $\mathcal{F}_1 = \mathcal{F}_{pel}S_{ef}$, donde S_{ef} es el área eficaz de su contacto; retornemos a este problema en el § 5 del capítulo X.

§ 5. Barrera mecánico-estructural

La barrera mecánico-estructural analizada por primera vez por P. A. Rebínder [10] es un fuerte factor de estabilización relacionado con la formación en los límites de separación de las fases de capas de adsorción de sustancias tensoactivas macromoleculares y con bajo peso molecular que liofilizan la superficie; la estructura y las propiedades mecánicas de tales capas son capaces de asegurar una estabilidad sumamente alta de las capas intercaladas del medio de dispersión entre las partículas de la fase dispersa.

Conforme a Rebínder, la barrera mecánico-estructural aparece durante la adsorción de las moléculas de sustancias tensoactivas las cuales, para el límite dado de separación de las fases, pueden acusar una actividad superficial no muy fuerte, pero que son capaces de formar una **capa estructurada geliforme** en la interfase (de acuerdo con la clasificación insertada en el § 3 del capítulo II se trata de sustancias tensoactivas pertenecientes a los grupos tercero y cuarto). Esta capa se asemeja a la estructura tridimensional: al gel, que puede formarse en disoluciones de una serie de sustancias siendo suficiente su concentración. A estas sustancias pertenecen los glucósidos, las proteínas, derivados de la celulosa (carboximetilcelulosa) y otros de los llamados *coloides protectores*, o sea, sustancias macromoleculares con estructura compleja de las moléculas que presentan zonas de menor y de mayor hidrofilia dentro de los límites de una molécula [11, 12]. Una alta capacidad estabilizadora con respecto a las dispersiones de polvos hidrófilos en líquidos no polares la poseen muchas sustancias tensoactivas solubles en aceites susceptibles de adsorberse fijamente (de modo químico) en la superficie de las partículas hidrófilas. Los sistemas liófobos estabilizados por esta vía adquieren las propiedades de las dispersiones del estabilizador dado, es decir, se convierten en liofilizados. Según Rebínder, la alta eficacia de la barrera mecánico-estructural viene determinada por las siguientes condiciones.

1. La existencia de una viscosidad y resistencia mecánica elevadas de las capas de adsorción e interfaciales del estabilizador, o sea, su capacidad de oponerse a la deformación y destrucción en combinación con la suficiente movilidad que asegura la reparación de los defectos de la capa aparecidos casualmente. Para los sistemas con partículas sólidas como condición de estabilización eficaz puede intervenir también una fijación lo suficientemente fuerte de las moléculas de estabilizador en la superficie de las partículas que se determina por la energía de su interacción con la superficie sólida dada (en estas condiciones puede llegar a ser menos sustancial el requerimiento de la estabilidad propia de la capa, condicionada por la interacción de sus moléculas).

2. La liofilia de la parte exterior de la capa interfacial o de adsorción, que está relacionada con su afinidad al medio de dispersión y asegura la «suavidad» del paso desde la fase dispersa hacia el medio de dispersión.

De este modo, un rasgo importante de la barrera mecánico-estructural lo representan las **propiedades reológicas** (véanse los § 1 y 3 del capítulo XI) de las capas interfaciales que condicionan los efectos termodinámicos (aparición de la elasticidad) e hidrodinámicos (viscosidad elevada) durante la estabilización. La elasticidad de las capas interfaciales puede determinarse por las fuerzas de distinta naturaleza. Para las capas de adsorción densas puede tratarse de la «verdadera» elasticidad inherente a la fase sólida y condicionada por la alta resistencia de las moléculas de sustancias tensoactivas frente a la deformación relacionada con la variación de las distancias interatómicas y de los ángulos de valencia en los radicales hidrocarbonados. En las capas no saturadas (difusas) estas fuerzas pueden ser de naturaleza entrópica, es decir, se provocan por la

disminución del número de posibles conformaciones de macromoléculas en la zona de contacto o por el aumento de la presión osmótica durante el solapado de las capas de adsorción (por la disminución de la concentración del medio de dispersión en esta zona). Para conseguir que la capa interfacial pueda proteger las partículas de la fase dispersa y prevenir su cohesión, esta capa debe ser incapaz de destruirse y de desalojarse desde la zona de contacto de las partículas bajo la acción de aquellas tensiones que se engendran durante las colisiones de las partículas. Esta condición significa, precisamente, que para una estabilización segura semejante capa debe encontrarse bastante sólidamente ligada con la superficie de las partículas o bien formar una estructura que posea viscosidad y resistencia mecánica elevadas y que, al mismo tiempo, sea capaz de recuperarse con suficiente rapidez. De este modo, para el factor dado de estabilización son importantes también los procesos de relajación (véanse los § 1 y 3 del capítulo XI) que conducen a la eliminación de las tensiones.

La existencia en la superficie de las partículas de una capa de adsorción fuertemente fijada o de una capa interfacial más gruesa que posee tan sólo la resistencia mecánica necesaria, resulta suficiente para impedir la coalescencia, pero, hablando en general, no puede asegurar la estabilidad del sistema **respecto a la coagulación**. Cuando falta una afinidad íntima entre la capa de estabilizador y el medio de dispersión, entonces, por influjo de las fuerzas de interacción molecular, tendrá lugar la cohesión entre las propias envolturas de las partículas: las capas interfaciales.

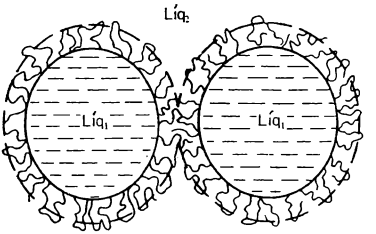


Fig. IX—10. Estabilización de las gotas de emulsión por la barrera mecánico-estructural

A esta «afinidad íntima» entre la capa de estabilizador y el medio de dispersión corresponden valores pequeños de A*. En efecto, la formación en la superficie de las partículas de una capa de estabilizador fuertemente solvatada (impregnada de medio) constituida preferentemente por las moléculas de disolvente (por ejemplo, la capa de gelatina en la superficie de las partículas de la emulsión aceite—agua) conduce a que los volúmenes los cuales hacen el aporte principal a la energía de atracción de las partículas, es decir, los volúmenes que están directamente adjuntos a la zona de contacto, incluyan, principalmente, esta capa solvatada (fig. IX—10). Si la constante de Hamaker de la capa solvatada de estabilizador A_3 es próxima al valor de la constante de Hamaker para el medio A_2, entonces, el valor de la constante compleja de Hamaker $A^*_{23} \approx \approx (\sqrt{A_2} - \sqrt{A_3})^2$ puede en 1 ó 2 órdenes y más ser inferior a la magnitud A^*_{12} característica para el sistema partícula—medio en ausencia del estabilizador. Para la mayoría de los sistemas liófobos ordinarios con el medio de dispersión acuoso o hidrocarbonado los valores de A^*_{12} constituyen $(\sqrt{A_1} - \sqrt{A_2})^2 \approx \approx 10^{-19}$ . . . varios $\cdot 10^{-20}$ J (A_1 es la constante de Hamaker de la fase dispersa). De conformidad con las relaciones (IX—21a) y (IX—22) y con las evaluaciones numéricas dadas en la pág. 000 la disminución de la constante compleja de Hamaker en dos órdenes es suficiente, en este caso, para asegurar un alto grado de liofilización del sistema y transformar el sistema liófobo inestable desde el punto de vista de agregación en un sistema termodinámicamente estable con respecto a la coagulación (en un sistema seudoliófilo). Desde estas mismas posiciones se debe considerar también la acción estabilizadora de las capas de adsor-

ción de sustancias tensoactivas, incluyendo las sustancias tensoactivas ordinarias con bajo peso molecular, sobre la superficie de las partículas sólidas (principalmente, hidrófilas) en los medios líquidos (en hidrocarburos). La fijación fuerte de las moléculas en la superficie sólida, especialmente, en el caso de quimiosorción, determina la alta resistencia mecánica de las capas de adsorción: su capacidad de oponerse a la deformación y la destrucción durante el contacto de las partículas, y la alta liofilia de la capa de adsorción asegura la disminución de la energía de interacción de semejantes partículas liofilizadas hasta el nivel de valores correspondientes a la estabilidad ilimitada a la coagulación.

De acuerdo con los datos obtenidos por E. A. Amélina y col. durante la investigación experimental de la interacción de las partículas individuales en los sistemas típicamente liófobos (partículas hidrófilas de vidrio y de cuarzo en heptano), las capas de adsorción de sustancias tensoactivas solubles en aceites, efectivamente, ponen de manifiesto una alta resistencia frente al desalojamiento y desminuyen la energía de interacción de las partículas en varios órdenes de magnitud, a saber, hasta el nivel de sus valores en los sistemas totalmente estables respecto a la coagulación.

De este modo, la barrera mecánico-estructural es un factor complejo de estabilización, o sea, representa un conjunto de una serie de factores termodinámicos, cinéticos y estructurales (relacionados con las particularidades estructurales de las capas interfaciales).

§ 6. Cinética de la coagulación

El problema sobre la frecuencia de los impactos de las partículas en el movimiento térmico y sobre la velocidad de coagulación de los sistemas coloidales no estabilizados cuando cada encuentro de las partículas lleva a su agregación (este proceso se denomina «*coagulación rápida*») fue resuelto por Smoluchowski con arreglo al sistema monodisperso en su estado inicial. En un sistema diluido la probabilidad de la colisión simultánea de tres partículas es muy pequeña, y se puede analizar los choques de dos partículas solamente. Debido a ello, la descripción de la coagulación se reducirá a una serie de reacciones biomoleculares consecutivas entre dos partículas solitarias, una partícula solitaria y binaria, etc. En este caso, la frecuencia de colisiones de una partícula m-mera (agregado que contiene m partículas primarias) con otra n-mera se determina por sus concentraciones n_m y n_n:

$$J = k_{mn} n_m n_n. \qquad \text{(IX—32)}$$

La constante de velocidad de este proceso k_{mn} puede hallarse por el siguiente procedimiento.

Conforme a la teoría de los procesos aleatorios, durante el movimiento browniano de dos partículas una partícula puede considerarse como inmóvil, es decir, se puede relacionar el origen de coordenadas con la partícula dada, digamos, la n-mera, admitiendo en este caso que la segunda partícula tiene el coeficiente de difusión igual a la suma de coeficientes de difusión de las partículas: $D_{mn} = D_m + D_n$. Al acercarse las partículas a la distancia R_{mn} igual a la suma de los radios de las partículas m-mera y n-mera tiene lugar su coagulación, es decir, dichas partículas pasan a un nuevo estado $(m + n)$-mero, razón por la cual se debe considerar que la concentración de las partículas m-meras a la distancia R_{mn} desde el centro de la partícula n-mera es igual a cero. Para tales condiciones límites y suponiendo que la forma de las partículas es esférica, la expresión (IV—45) puede representarse en la siguiente forma:

$$j_{mn} = 4\pi R_{mn} D_{mn} n_m,$$

donde j_{mn} es el flujo de difusión de las partículas m-meras hacia la n-mera que analizamos.

Al multiplicar la expresión obtenida por la concentración de las partículas n-meras «centrales», en comparación con la expresión (IX—32) tenemos:

$$k_{mn} = 4\pi R_{mn} D_{mn}. \qquad \text{(IX—33)}$$

De acuerdo con la ecuación de Einstein (V—3), el coeficiente de difusión está ligado al radio r de la partícula que difunde mediante la relación

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r},$$

donde η es la viscosidad del medio de dispersión. Por consiguiente,

$$k_{mn} = \frac{2kT}{3\eta} R_{mn} \left(\frac{1}{r_m} + \frac{1}{r_n}\right) = \frac{2kT}{3\eta} \frac{(r_m + r_n)^2}{r_m r_n}. \qquad \text{(IX—34)}$$

En la fig. IX—11 se representa el gráfico de la magnitud $\frac{(r_m + r_n)^2}{r_m r_n}$ en función de la relación de los radios r_m/r_n de las partículas que difunden. En la figura se ve que cerca del mínimo, en la zona de valores de $r_m/r_1 \leqslant 3$ (r_1 es el radio de la partícula solitaria inicial $n = 1$), la curva presenta un tramo suave en el cual la magnitud $\frac{(r_m + r_n)^2}{r_m r_n}$ es aproximadamente constante y resulta cercana a 4. El número de partículas iniciales en el agregado de dimensiones r_m es proporcional a $(r_m/r_1)^3$. Por consiguiente, a los valores de $r_m/r_1 = 3$ corresponde, aproximadamente, el aumento en treinta veces de los volúmenes de los agregados en comparación con los números iniciales, es decir, una etapa bastante profunda de coagulación. De conformidad con la expresión (IX—34), en la zona de constancia de la relación $\frac{(r_m + r_n)^2}{r_m r_n}$ la constante k_{mn} depende débilmente de las dimensiones de las partículas que chocan:

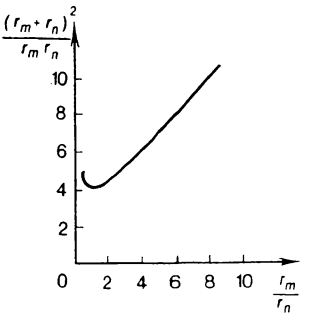


Fig. IX—11. Aspecto gráfico de la dependencia entre $(r_m + r_n)^2/r_m r_n$ y la relación r_m/r_n

$$k = k_{mn} \approx \frac{8kT}{3\eta}, \qquad \text{(IX—34a)}$$

lo que facilita considerablemente el examen del proceso de agregación (coagulación).

Durante cada colisión dos agregados se juntan en uno. La variación del número total de agregados n_Σ de todas las dimensiones (desde $m = 1$ hasta $m \approx 30$) con el tiempo se describe, por esta causa, mediante una ecuación diferencial

$$\frac{dn_\Sigma}{dt} = -kn_\Sigma^2,$$

cuya resolución nos da la ecuación de Smoluchowski

$$n_\Sigma = \frac{n_0}{1 + kn_0 t} = \frac{n_0}{1 + t/t_{coag}}; \qquad \text{(IX—35)}$$

aquí el «tiempo de coagulación» $t_{coag} = 1/kn_0$ que representa el tiempo en que el número de agregados disminuye dos veces se determina por la concentración inicial del sistema n_0, la viscosidad del medio de dispersión y la temperatura:

$$t_{coag} = \frac{3\eta}{8n_0 kT} \qquad \text{(IX-36)}$$

La variación de la concentración de las partículas m-meras con el tiempo depende de la suma de velocidades de aparición de tales partículas desde todas las posibles combinaciones pares de partículas de menor tamaño menos la velocidad de desaparición de semejantes partículas durante su colisión con otras diferentes:

$$\frac{dn_m}{dt} = k\left(\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{m-1} n_i n_{m-i} - n_m n_\Sigma\right);$$

el coeficiente 1/2 tiene en cuenta el hecho de que cada colisión se considera dos veces. La resolución consecutiva de estas ecuaciones para partículas unitarias, dobles, triples, etc. nos da el conjunto de ecuaciones del tipo:

$$n_m = \frac{n_0(1+t/t_{coag})^{m-1}}{(1+t/t_{coag})^{m+1}}. \qquad \text{(IX—37)}$$

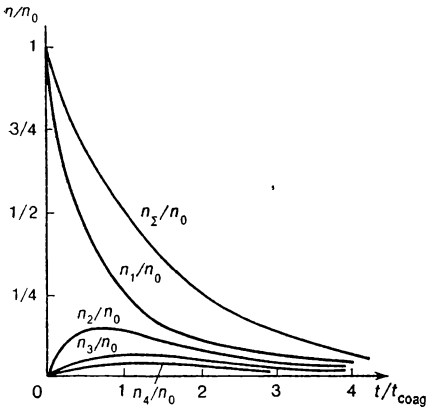


Fig. IX—12. La concentración de partículas unitarias (n_1), de agregados pequeños (m = 2...4) y de número total de agregados (n_Σ) en función del tiempo

En la fig. IX—12 se ilustran las dependencias entre las magnitudes n_1, n_Σ, concentración de algunos agregados pequeños (m desde 2 hasta 4) y el tiempo.

Miller examinó el caso de coagulación del sistema en que se encuentran partículas de dos tamaños muy diferentes. En la fig. IX—11 corresponde a este caso la rama ascendente de la curva de dependencia entre $\frac{(r_m+r_n)^2}{r_m r_n}$ y r_m/r_n, donde la magnitud $\frac{(r_m+r_n)^2}{r_m r_n}$ no es constante y aumenta rápidamente al variar la relación r_m/r_n. De conformidad con las expresiones (IX—34) y (IX—36), aquí se revela un incremento brusco de la velocidad de coagulación.

Si las partículas entran en acción recíproca a distancias que superan su radio duplicado, este hecho influye en la velocidad de coagulación. N. A. Fux, en 1934, demostró que en este caso es necesario analizar la difusión de las partículas de radio r en el campo de fuerzas de su interacción definido por la función de la distancia $u(R)$.

En este caso la ecuación de Fick toma la siguiente forma:

$$j = 4\pi R^2\left[D\frac{\partial n}{\partial R} + \frac{n}{6\pi\eta r}\frac{\partial u(R)}{\partial R}\right]$$

En la teoría de semejantes procesos de coagulación («coagulación lenta») se introduce la magnitud W llamada *factor de retardo de la coagulación*:

$$W = 2r\int_{2r}^{\infty} \exp\left[\frac{u(R)}{kT}\right]\frac{dR}{R^2}. \qquad \text{(IX—38)}$$

Los verdaderos valores de la constante de velocidad de coagulación resultan en este caso W veces menores que el valor dado por la expresión (IX—34a):

$$k \approx \frac{8\pi kT}{3\eta W}; \qquad \text{(IX—39)}$$

respectivamente, el tiempo de coagulación resulta W veces mayor que durante la coagulación rápida. Debido a la forma compleja de la función $u(R)$ la resolución de la ecuación (IX—38) requiere una integración numérica. Para el examen cualitativo se supone, con frecuencia, que el factor de retardo de la coagulación es igual, aproximadamente, a

$$W \approx \frac{1}{2\varkappa r} \exp\left(\frac{u_{\text{máx}}}{kT}\right), \qquad \text{(IX-40)}$$

o sea, viene determinado por la altura de la barrera de potencial $u_{\text{máx}}$ y por la relación del espesor de la parte difusa de la doble capa eléctrica $1/\varkappa$ al radio de las partículas r.

La disminución de los valores de $u_{\text{máx}}$ y de $1/\varkappa$ como consecuencia de la compresión de la doble capa eléctrica al aumentar la concentración del electrólito da lugar a la disminución del factor de retardo de la coagulación, es decir, conduce al aumento de la velocidad de coagulación hasta valores correspondientes a la ecuación de Smoluchowski (IX—35) e incluso mayores, por cuanto en el esquema que se tomó por base para el examen del proceso de coagulación rápida no se tiene en cuenta la posibilidad de existencia de fuerzas lejanas de atracción entre las partículas. El factor de retardo de la coagulación, hasta cierto grado convencionalmente, puede interpretarse como coeficiente que describe la eficación de los impactos si existe la barrera de potencial: la porción de las partículas «con pequeña energía» parece como si «se reflejase» de esta barrera. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la longitud de recorrido libre de la partícula en el hidrosol es mucho menor que la anchura de la barrera de potencial; ésta es la razón de que es más correcto decir que las partículas salvan la barrera no debido a la alta energía cinética («por inercia»), sino como consecuencia de que la «escalan paulatinamente» como resultado de muchas fluctuaciones consecutivas.

A la par de la *coagulación pericinética*, examinada antes, cuando la aglutinación de las partículas tiene lugar durante su colisión en el proceso del movimiento browniano, tiene también gran importancia la llamada *coagulación ortocinética*. En la coagulación ortocinética la colisión de las partículas es resultado de su movimiento de unas respecto a otras durante el flujo laminar del líquido o durante la sedimentación de las partículas con diferentes velocidades. En el último caso (durante la sedimentación) las partículas grandes que se mueven con velocidad más alta pueden «dar alcance» a las partículas de sedimentación lenta y «capturarlas». La probabilidad de esta cohesión de las partículas grandes y pequeñas depende de la relación de las velocidades de su sedimentación, así como de las condiciones de aglutinación de las partículas pequeñas a la superficie de las partículas mayores.

La partícula grande en sedimentación es capaz de capturar las de menor tamaño cuyos centros se encuentran en cierto cilindro vertical con el eje que pasa a través del centro de la partícula más grande; la base de este cilindro lleva el nombre de sección de captura. Por cuanto el medio de dispersión junto con las partículas pequeñas que se encuentran en éste contornea la partícula grande en sedimentación, el radio de la sección de captura no es igual a la suma de los radios de las partículas grande y pequeña, sino es menor que esta magnitud y depende de las condiciones de acercamiento de la partícula pequeña a la superficie de la partícula grande. Las partículas más pequeñas difunden a la superficie de la partícula mayor mientras esta última está contorneada por el líquido,

con la particularidad de que la difusión se acelera por acción de las fuerzas moleculares de atracción.

Sobre las partículas cuyas dimensiones se aproximan a las de una partícula grande la acción principal la ejercen las **fuerzas inerciales** que se engendran al comienzo del contorneo cuando el movimiento del líquido está dirigido desde el eje de sedimentación de la partícula grande hacia un lado (fig. IX—13); el acercamiento de las partículas viene condicionado por la acción de estas fuerzas inerciales, y tan sólo para las distancias más pequeñas llegan a ser sustanciales las fuerzas moleculares las cuales, precisamente, provocan su aglutinación. El análisis teórico realizado por S. S. Dujin, al igual que los resultados de las investigaciones experimentales, demuestra que durante la sedimentación de partículas muy grandes se captan con mayor eficacia las partículas próximas por sus dimensiones para las cuales son grandes las fuerzas inerciales, así como las muy pequeñas (que difunden rápidamente); en cambio, las partículas de dimensiones intermediasse captan peor, puesto que para las mismas son relativamente pequeñas tanto las fuerzas inerciales, como la velocidad de difusión.

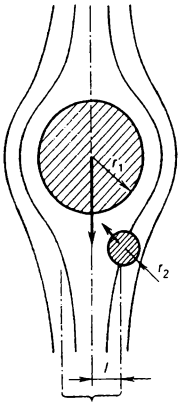


Fig. IX—13. Representación esquemática ilustrando el acercamiento de partículas bajo la acción de las fuerzas inerciales

La coagulación ortocinética es de sustancial significación para los procesos tan importantes en el sentido práctico como la flotación, la depuración del agua, la depuración por espuma, la captación del polvo, como asimismo durante la formación natural y artificial de precipitaciones a partir de las nubes.

§ 7. Influencia de la destilación isotérmica sobre la disminución del grado de dispersión

Para los sistemas dispersos altamente estables en los cuales los procesos de agregación de las partículas de la fase dispersa y de la subsiguiente coalescencia se desarrollan a velocidades muy bajas y, especialmente, cuando es considerable la solubilidad de la sustancia de la fase dispersa en el medio de dispersión, la disminución del grado de dispersión, es decir, la destrucción del sistema, puede condicionarse por la transferencia, debida a la difusión, de la sustancia de la fase dispersa desde partículas pequeñas a otras más grandes. Estos procesos están ampliamente difundidos en la naturaleza, y se utilizan también en una serie de ramas de la técnica; pueden transcurrir en los más diversos sistemas dispersos: liosoles, supensiones, emulsiones, espumas, aerosoles y en los sistemas con el medio de dispersión sólido, incluyendo aleaciones y rocas. Las leyes generales de los procesos de destilación isotérmica en distintos sistemas son próximos lo que se debe al carácter idéntico de las fuerzas motrices de dichos procesos, a saber, a la existencia de gradientes de potenciales químicos relacionados con la diferente curvatura de la superficie de las partículas con distintas dimensiones, como asimismo al carácter idéntico del mecanismo de su desarrollo: a la transferencia por difusión de la sustancia de la fase dispersa.

De acuerdo con la ley de Thomson (de Gibbs—Freundlich—Ostwald para las disoluciones; véase el § 3 del capítulo I), el aumento del potencial químico de la sustancia de las partículas pequeñas en comparación con la fase volumétrica $\Delta\mu = 2\sigma V_m/r$ conduce a las dependencias de la presión del vapor p y de la solubilidad c respecto a las dimensiones de las partículas. Estas dependencias se describen por medio de las siguientes relaciones:

$$p(r) = p_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{r\mathrm{RT}}\right), \qquad \text{(IX—41)}$$

$$c(r) = c_0 \exp\left(\frac{2\sigma V_m}{r\mathrm{RT}}\right); \qquad \text{(IX—41a)}$$

aquí p_0 y c_0 son, respectivamente, la presión del vapor saturada y la concentración de la disolución en equilibrio con la superficie plana de la fase macroscópica, y V_m, el volumen molar de la sustancia de la fase dispersa. En adelante, para mayor determinación, sólo consideraremos la ecuación (IX—41a). Para las partículas cuyas dimensiones son mucho mayores que las dimensiones moleculares b, es decir, para $r \gg b$, como se ha señalado en el capítulo I, el exponente puede desarrollarse en la serie, de modo que la expresión (IX—41a) toma la siguiente forma:

$$c(r) \approx c_0\left(1 + \frac{2\sigma V_m}{r\mathrm{RT}}\right). \qquad \text{(IX—41b)}$$

Puesto que la solubilidad de las partículas pequeñas resulta mayor que la de las grandes, en un sistema polidisperso real debe tener lugar la transferencia de la sustancia desde partículas más pequeñas a las más grandes hasta la total desaparición de las partículas pequeñas. A su vez, las partículas grandes se absorberán posteriormente por todavía mayores, y así sucesivamente, hasta que el sistema disperso se transforme en uno de dispersión bastante gruesa en el cual, de acuerdo con la ecuación (IX—41b), las diferencias de las solubilidades de las partículas de distinto tamaño lleguen a ser muy insignificantes y la velocidad del proceso se convierta en despreciablemente pequeña.

La resolución precisa del problema acerca de la variación en función del tiempo del tamaño medio de las partículas y de su distribución por las dimensiones fue dada por I.M. Lifshits y V.P. Sliózov [13]. A continuación se expone el examen aproximado de esta cuestión.

La velocidad de crecimiento (aumento del radio) de las partículas grandes en el régimen de difusión se describe por medio de la relación (IV—46)

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\Delta c D V_m}{\delta},$$

donde δ es el recorrido eficaz de difusión; Δc, la sobresaturación de la disolución, y D, el coeficiente de difusión. En los sistemas diluidos la magnitud δ viene determinada por las dimensiones de las partículas y, por regla general, $\delta = r$. Según Lifshits y Sliózov la magnitud Δc se determina por la diferencia del radio de las partículas r respecto al medio $\bar{r}$:

$$\Delta c = \frac{2\sigma V_m}{\mathrm{RT}} c_0 \left(\frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{r}\right).$$

Respectivamente, las partículas con el radio mayor que el medio se acrecientan y las con el radio menor que el medio se disuelven, lo que conduce al aumento en función del tiempo del radio medio de las partículas. Lifshits y Sliózov demostraron que existe una etapa estacionaria del proceso de recondensación en la cual la forma de la función de distribución de las partículas por las dimensiones no varía, y todo el cambio de estado del sistema en el tiempo se describe solamente por la variación del radio medio; en este caso, las partículas de tamaño máximo tienen el radio una vez y media mayor que el radio medio: $r_{\text{máx}} = 1{,}5\ \bar{r}$, y, respectivamente, los volúmenes de la partícula máxima $V_{\text{máx}}$ y de la media $\frac{4}{3}\pi\bar{r}^3$ se relacionan

como $\left(\frac{3}{2}\right)^3 = \frac{27}{8}$. Teniendo en cuenta esta circunstancia se puede escribir:

$$\frac{dV_{\text{máx}}}{dt} = 4\pi r^2_{\text{máx}} \frac{dr_{\text{máx}}}{dt} = 4\pi \frac{2\sigma V_m c_0}{RT} \left(\frac{r_{\text{máx}}}{\bar{r}} - 1\right) = \frac{4\pi\sigma V_m c_0}{RT}. \qquad \text{(IX—42)}$$

Por consiguiente:

$$\frac{d\bar{r}^3}{dt} = \frac{3}{4\pi} \frac{8}{27} \frac{dV_{\text{máx}}}{dt} = \frac{8\sigma V_m c_0}{9RT}. \qquad \text{(IX—42a)}$$

De este modo, en la etapa estacionaria del proceso de recondensación el cubo del radio medio incrementa linealmente con el tiempo, con la particularidad de que la velocidad de crecimiento se determina por la tensión interfacial, así como por la solubilidad y el coeficiente de difusión de la sustancia de la fase dispersa en el medio de dispersión. Al introducir en la fase dispersa una impureza difícilmente soluble en el medio de dispersión puede tener lugar una disminución brusca de la velocidad de recondensación y la variación de sus leyes generales [14].

En los sistemas concentrados con el medio de dispersión líquido puede existir una capa intercalada de equilibrio con espesor igual a δ a través de la cual se realiza el proceso de recondensación. En estas condiciones tiene lugar la dependencia lineal entre la magnitud de la superficie S de las partículas crecientes y el tiempo:

$$\frac{dS}{dt} \sim \bar{r} \frac{d\bar{r}}{dt} = \frac{2\sigma c_0 D V_m^2}{\delta RT} = \text{const}. \qquad \text{(IX—43)}$$

Este caso, el más característico para las espumas y emulsiones fue analizado por de Vries

De este modo, la velocidad de variación del grado de dispersión del sistema se determina por la solubilidad de la sustancia de la fase dispersa en el medio de dispersión, por el coeficiente de su difusión a través del medio de dispersión y por la tensión superficial del límite de separación de las fases. El coeficiente de difusión D, a su vez, depende sustancialmente del estado de fase del medio de dispersión (valores muy pequeños son característicos para los medios sólidos), en menor grado, de las dimensiones de las moléculas de la fase dispersa y, por regla general, no puede someterse a una variación considerable en el volumen del medio de dispersión por introducción de cualesquiera aditivos al sistema. Al mismo tiempo, la existencia de capas de adsorción en la superficie de las partículas (especialmente, en los sistemas concentrados en que estas capas constituyen la parte principal de las capas intercaladas entre las partículas) puede inhibir de forma notoria el proceso de destilación isotérmica. Este hecho está relacionado con la permeabilidad rebajada de tales capas para las moléculas de fase dispersa tanto a costa de la disminución del coeficiente de difusión en la capa, como a raíz de que en ésta baja la solubilidad de la sustancia. La disminución de la velocidad de crecimiento de las partículas durante la destilación isotérmica se puede alcanzar también a causa de la reducción de la tensión superficial; en el límite —durante la transición a los sistemas coloidales liófilos— el proceso de destilación cesa, en general. La solubilidad de la sustancia de la fase dispersa en el medio de dispersión depende poco de la introducción de aditivos, pero varía fuertemente en dependencia de la naturaleza de estas fases. Las fases dispersas de la mayoría de los sistemas liófobos estables a la destilación isotérmica constan de sustancias prácticamente insolubles en el medio de dispersión.

Puesto que, por regla general, con la elevación de la temperatura aumenta la solubilidad y crece la velocidad de difusión, la variación de la temperatura es una de las vías más eficaces para gobernar la velocidad de destilación isotérmica de la sustancia. En este factor se basan tales procesos de tratamiento térmico como el recocido de los metales después de su elaboración mecánica (endurecimiento por deformación en frío) que da lugar a la recristalización colectora

de los granos hasta el tamaño con el cual el material, a la vez que mantiene todavía una dureza lo suficientemente alta, adquiere una notable ductilidad que previene la rotura frágil. En las rocas, la recristalización colectora es uno de los mecanismos principales del *metamorfismo* que es el proceso de cambio de la estructura y de la composición mineralógica de la roca.

En la tecnología química se utiliza ampliamente la maduración de Ostwald de los sedimentos que facilita su separación por filtración y precipitación. A los procesos de destilación isotérmica pertenece un papel importante en las espumas y emulsiones altamente concentradas; si tienen un alto grado de dispersión la destilación isotérmica puede servir de mecanismo principal de su destrucción.

La destilación isotérmica se manifiesta patentemente en la transferencia de la sustancia desde las superficies convexas hacia las cóncavas. Este fenómeno condiciona la unión de las partículas de la fase dispersa sólida entre las cuales surgieron contactos directos, incluyendo la *sinterización*; en este caso los mecanismos de transferencia pueden ser diferentes: se puede tratar de la difusión de volumen de la sustancia de la fase dispersa a través del medio de dispersión (cuando es considerable la solubilidad en este medio de la sustancia de la fase dispersa), o bien a través de la propia fase dispersa, o también la difusión superficial por el límite de separación. En todos estos casos la cinética de los procesos de sinterización se examina detalladamente por Ya. E. Gueguzin [15].

Bibliografía

1. Дерягин Б. В. Усп. химии, 1979, т. 68, № 4, с. 675—721.
   Deriaguin B.V. Exitos de la química (en ruso).
2. Дерягин Б. В., Чураев Н. В. Смачивающие пленки. М.: Наука, 1984.
   Deriaguin B.V., Churaev N.V. Películas humectantes (en ruso).
3. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер Б. М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
   Deriaguin B.V., Churáev N.V., Muller V.M. Fuerzas superficiales (en ruso).
4. Mahanty J., Ninham B.W. Dispersion Forses, Ada. Press, London, 1976.
5. Дерягин Б. В, Кротова Н. А., Смилга В. П. Адгезия твердых тел. М.: Наука, 1976.
   Adhesion of Solids Cons. Bur, New York, 1978.
6. Щукин Е. Д., Амелина Е. А., Яминский В.В.— ДАН СССР, 1981, т. 259, № 2, с. 419—424.
   Schukin E.D., Amélina E.A., Yaminski V.V. Informes de la Academia de Ciencias de la URSS (en ruso).
7. Sonntag H., Strenge K. Koagulation und Stabilität dispersen System. Deutsch Verl. der Wiss. Berlin. 1970.
8. Шелудко А. Коллоидна химия. София, Държавно издателство „Наука и изкуство", 1958.
9. Verwey E.J.W., Overbeek J.Th.G. Theory of the Stability of liphobic Colloids. Elsevier Amsterdam, 1948.
10. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. М.: Наука, 1978.
    Rebinder P.A. Fenómenos superficiales en los sistemas dispersos (en ruso).
11. Sato T., Ruch R. Stabilization of Colloid Dispersiones by Polimer Adsorption. Dekker, New York, 1980.
12. Napper D.H. Polymerio Stabilization of colloidal Dispersions Acad. Press. London, 1985.
13. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979.
    Lifshitz E.M., Pitaevski L.P. Cinética física (en ruso).
14. Перцов А. В., Кабальнов А. С., Щукин Е. Д. Коллоидн. ж., 1984, т. 46, № 6, с. 1172—1176.
    Pertzov A.V., Kabalnov A.S., Schukin E.D. Revista coloidal (en ruso).
15. Гегузин Я. Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984.
    Geguzin Ya.E. Física de sinterización (en ruso).

Capítulo X

PARTICULARIDADES DE LA ESTRUCTURA, ESTABILIDAD Y DESTRUCCION DE LOS SISTEMAS DISPERSOS LIOFOBOS DE DISTINTA NATURALEZA

En los capítulos anteriores se han descrito las leyes generales de aparición y las propiedades fundamentales de los sistemas dispersos, incluyendo las causas de destrucción y los factores de estabilización de los sistemas dispersos termodinámicamente inestables, es decir, liófobos. El presente capítulo está dedicado a la exposición de los datos más concretos acerca de la obtención, estructura, propiedades y utilización de los sistemas dispersos de distinta naturaleza. En este caso, se presta especial atención a la relación de las propiedades características de los sistemas dispersos (y de los caminos posibles para el gobierno de su estabilidad) con el **estado de fase** del medio de dispersión y el de la fase dispersa. Comencemos por la descripción breve de las propiedades de los sistemas aerodispersos (aerosoles) en los cuales como medio de dispersión interviene el gas. Los aerosoles ocupan una posición especial entre otros sistemas dispersos: debido a que su liofobia reviste el carácter de principio, su estabilización por introducción, por ejemplo, de sustancias tensoactivas es poco eficaz. También son específicas las propiedades eléctricas de los aerosoles.

Posibilidades más diversas en cuanto a la estabilización las poseen los sistemas dispersos con el medio de dispersión líquido: espumas, emulsiones, soles y suspensiones. La naturaleza de estabilidad de todos los sistemas depende en un grado considerable del estado de fase de la fase dispersa. Así, por ejemplo, las espumas, a semejanza de los aerosoles, son liófobas, de principio, pero a diferencia de éstos pueden estabilizarse con eficiencia por introducción de sustancias tensoactivas. Las emulsiones y, hasta cierto punto, los soles pueden ser muy próximos por la naturaleza de su estabilidad a los sistemas coloidales liófilas termodinámicamente estables, y su estabilización por medio de sustancias tensoactivas puede asegurar una alta estabilidad del sistema.

Al final del capítulo se examinan sucintamente los sistemas con el medio de dispersión sólido en los cuales todos los procesos de variación del grado de dispersión se ven dificultados por la alta viscosidad del medio de dispersión y por los valores pequeños de los coeficientes de difusión de los componentes.

§ 1. Aerosoles

Los sistemas dispersos con el medio de dispersión gaseoso, independientemente del estado físico de la fase dispersa llevan el nombre de *aerosoles* [1]. Los sistemas con la fase dispersa líquida son *nieblas* [2]; con la fase dispersa sólida son *humos* (para el grado de dispersión alto) y *polvos* (con grado de dispersión más fino o más grueso). Los aerosoles en los cuales a la par de la fase dispersa sólida está presente también la líquida que se forma como resultado de la condensación del vapor en la superficie de partículas sólidas suelen denominarse con la palabra inglesa «smog»; precisamente aerosoles de esta índole con mayor frecuencia están presentes en la atmósfera de grandes urbes industriales.

Los aerosoles desempeñan una función importante en los más diversos ámbitos. En la naturaleza estas sustancias condicionan, prácticamente, todos los fenómenos meteorológicos, incluyendo los ceráuneos. En la agricultura con la utilización de los aerosoles están relacionados los problemas de riego por aspersión artificial y la aplicación de los pesticidas para luchar contra los parásitos y las enfermedades de las plantas. En la técnica es la depuración del aire y de diferentes mezclas gaseosas antes de su suministro a los reactores, así como la captación de materiales valiosos arrastrados por los gases de escape. En la medicina y en la vida cotidiana es la utilización de la forma de aerosoles para los preparados medicinales y los de química para usos domésticos, etc. Con el problema de protección contra los aerosoles que se forman durante la extracción de los minerales, la quema del combustible y en otros procesos de producción están relacionadas muchas cuestiones clave de la protección de la salud de los hombres y de la naturaleza. En virtud de ello se presta gran atención al estudio de los aerosoles y de las condiciones de su formación y destrucción. La ciencia sobre los aerosoles constituye un apartado importante y bien desarrollado para el día de hoy de la química coloidal moderna.

El medio de dispersión gaseoso aporta a las propiedades de los aerosoles una serie de rasgos específicos. En primer término, se trata de su carácter liófobo, de principio, y la ausencia de caminos eficaces de estabilización. El tiempo de destrucción de un sistema de aerosoles se determina únicamente por la velocidad de sedimentación o de coagulación. En otras palabras, la estabilidad de los aerosoles, en todo caso, de los con una concentración considerable de la fase dispersa, reviste carácter cinético.

Otra particularidad de los aerosoles está relacionada con el hecho de que el tamaño de las partículas de la fase dispersa r por el orden de magnitud es conmensurable con la longitud de recorrido libre de las moléculas en el gas Λ_{mol} [3]. La aplicabilidad de uno u otro método de descripción del movimiento de las partículas se define por la relación de las magnitudes r y Λ_{mol}, o sea, por el número de Knudsen $Kn = \Lambda_{mol}/2r$. Para $Kn < 10^{-2}$ son aplicables las leyes de la mecánica (aerodinámica) de los medios continuos, en particular, la ley de Stokes (V—25):

$$v = \frac{F}{6\pi\eta r}. \qquad \text{(X—1a}$$

Para las partículas de pequeñas dimensiones, cuando $Kn > 10^2$, son aplicables las leyes de la teoría cinético-molecular, de acuerdo con la cual la resistencia que se opone al movimiento de las partículas es proporcional a la sección de las partículas, y la velocidad de su movimiento v por acción de la fuerza F es igual a

$$v = \frac{F}{2m_{mol}} = \frac{\Lambda_r}{\bar{v}_{mol}} = \frac{F}{2\pi r^2 m_{mol}\bar{v}_{mol}N_A c}. \qquad \text{(X—1b)}$$

Aquí m_{mol} es la masa de las moléculas de gas; $\bar{v}_{mol} = (8\ kT/\pi m_{mol})^{1/2}$, la velocidad media de su movimiento; Λ_r, la longitud de recorrido libre de la partícula: $\Lambda_r = 1/\pi r^2 N_A c$, y c, la concentración del gas. Esta resistencia aparece debido a que para una partícula en movimiento la velocidad media durante el impacto de la molécula contra su superficie delantera resulta más alta que la velocidad del impacto contra su superficie posterior.

Para la mayoría de los sistemas de aerosoles más importantes el número de Knudsen Kn tiene valor intermedio: $10^{-2} < Kn < 10^2$. Para la descripción del comportamiento de semejantes sistemas sólo existen relaciones empíricas, como, por ejemplo, la fórmula propuesta por Canningham:

$$v = \frac{F}{6\pi\eta r}(1 + 1{,}26Kn) = \frac{F}{6\pi\eta r}\left(1 + 0{,}63\,\frac{\Lambda_{mol}}{r}\right). \qquad \text{(X—1)}$$

Cuando $r \gg \Lambda_{mol}$ esta expresión se transforma en ley de Stokes, y cuando $r \ll \Lambda_{mol}$ dicha expresión nos da la dependencia cuadrática entre la fuerza de rozamiento y el radio de las partículas:

$$v \propto F/r^2.$$

Muchas propiedades específicas de los aerosoles están relacionadas con las particularidades del medio de dispersión, del aire, con su baja viscosidad y la pequeña conductibilidad eléctrica. La liofobia de los aerosoles y los altos coeficientes de difusión en la fase gaseosa condicionan la gran velocidad de los procesos de destilación isotérmica y de coagulación lo que tiene por resultado la alteración de la estabilidad de agregación del sistema. La pequeña viscosidad del medio de dispersión da lugar a que las partículas se sedimentan rápidamente, y el sistema de aerosol se destruye cuando las dimensiones de las partículas o de sus agregados son mucho menores que las de los liosoles. Como resultado, la concentración y el grado de dispersión de los aerosoles altamente dispersos desde el inicio disminuyen con bastante rapidez. En los aerosoles reales, por regla general, la concentración de la fase dispersa constituye no más que $10^8 \ldots 10^6$ partículas/cm^3, lo que es mucho menor que la concentración de los liosoles que llega a 10^{15} partículas/cm^3. En la mayoría de los aerosoles el tamaño de las partículas corresponde al intervalo de 10^{-5} a 10^{-3} cm; partículas mayores se sedimentan con rapidez, mientras que las pequeñas desaparecen debido a la coagulación.

A diferencia de los soles en las disoluciones de electrólitos, la carga en las partículas de los aerosoles es una magnitud aleatoria que se determina por las colisiones accidentales de las partículas con los iones en los gases. Cuando se carga la partícula que se puede considerar como condensador esférico de capacidad C proporcional al radio de la partícula r, el trabajo de carga es igual a

$$W_{el} = \frac{q^2}{2C} = \frac{q^2}{8\pi\varepsilon\varepsilon_0 r} \approx \frac{q^2}{8\pi\varepsilon_0 r}$$

($\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}\Phi/\mathrm{m}$ es la constante dieléctrica en unidades SI). En virtud de que la constante dieléctrica del aire ($\varepsilon \approx 1$) es mucho menor que la del agua ($\varepsilon \approx 80$), para cargar hasta valores iguales de carga las partículas de los aerosoles se requiere realizar mayor trabajo que en el caso de hidrosoles. Como consecuencia, la carga media de las partículas de los aerosoles resulta más baja que en los hidrosoles, y fluctúa con mayor fuerza de partícula a partícula. De conformidad con la teoría de las fluctuaciones el valor de la carga media viene determinado por la relación

$$\bar{q}^2 = \frac{kT}{d^2W_{el}/dq^2} = 4\pi\varepsilon_0 r kT. \qquad (X—2)$$

Para las partículas de radio $r \approx 10^{-6}$, cuando $T \approx 300$ K y $kT \approx 4{,}2 \cdot 10^{-21}$ J, tenemos:

$$\bar{q}^2 \approx 4{,}7 \cdot 10^{-37}\ (\mathrm{C})^2;\ (\bar{q}^2)^{1/2} \approx 7 \cdot 10^{-19}\ (\mathrm{C}),$$

es decir, en promedio, la carga de la partícula corresponde tan sólo a varias (cerca de cuatro) cargas elementales (la carga del electrón constituye $e = 1{,}6 \times \times 10^{-19}$ C). Al observar las partículas de aceite en los experimentos sobre la electroforesis de las gotas de niebla de aceite (sobre el fondo de su movimiento browniano), Millikan demostró que la carga de las partículas siempre resulta ser múltiplo de una misma magnitud, a saber: $1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C. Esta circunstancia dio la posibilidad de demostrar el carácter discontinuo de la carga eléctrica y determinar la magnitud de la carga elemental.

La existencia de las cargas en la superficie de las partículas de aerosoles condiciona una serie de fenómenos importantes. En primer término, se trata de la aparición de potenciales considerables durante la sedimentación de aerosoles con partículas de carga del mismo signo lo que da lugar a la creación de descargas ceráuneas en la atmósfera y de interferencias en el funcionamiento de las instalaciones radioeléctricas.

La sedimentación de partículas de aerosoles, por ejemplo, de gotitas de niebla con el radio r, la carga media q y la concentración n engendra la corriente eléctrica y provoca la aparición de un campo eléctrico de tensión E (potencial de sedimentación). De conformidad con lo expuesto anteriormente (ecuación (VII—37a)), la intensidad del campo que se engendra durante la sedimentación en un medio con la conductibilidad eléctrica específica λ_0 se determina como

$$-E=\frac{2\varepsilon_0\varphi_0 nmg}{3\lambda_0\eta+8\pi\varepsilon_0^2 r\varphi_0^2 n}=\frac{nmg\,(q/r)}{6\pi\lambda_0\eta+nr\,(q/r)^2}, \qquad \text{(X—3)}$$

donde el potencial de la superficie φ_0 que, en el caso de aerosoles, es igual al potencial electrocinético ζ está ligado a la carga de la partícula mediante la relación

$$\varphi_0=\zeta=\frac{q}{4\pi\varepsilon_0 r}.$$

Frumkin demostró que debido al gran momento dipolar de las moléculas de agua el potencial eléctrico φ_0 en la superficie de las gotitas de niebla de agua puede llegar a 250 mV. De acuerdo con la expresión (X—3), durante la sedimentación de las partículas con $r \approx 10^{-5}$ m y $m \approx 5\cdot10^{-9}$g, siendo $n \approx 10^{10}$ partículas/m^3 (lo que es característico para los cúmulos), $\eta \approx 1{,}7\cdot10^{-4}$ P ($1{,}7 \times \times 10^{-5}$ Pa·s) y $\lambda_0 \approx 4\cdot10^{-14}$ S/m, pueden crearse campos eléctricos con la intensidad E del orden de kilovoltio por centímetro. En las condiciones no estacionarias (durante la convección) los valores de E pueden ser más altos y llegar a magnitudes para las cuales tiene lugar la disrupción del aire por la descarga eléctrica: el rayo.

Análogamente a todos los sistemas dispersos, los aerosoles pueden formarse tanto por medio de dispersión de las fases macroscópicas, como mediante la condensación. La descripción teórica de estos procesos se ha dado antes, en el capítulo IV. Por regla general, los aerosoles formados en los procesos de dispersión tienen el grado de dispersión no alto y son más polidispersos que los aerosoles que se forman en los procesos de condensación. Los métodos de dispersión de formación de aerosoles constituyen la base de obtención y de utilización de muchos materiales y preparados importantes. Es, por ejemplo, la obtención de polvos por medio de la molienda de materiales sólidos, la aspersión por los inyectores de combustible líquido (para intensificar el proceso de combustión), de pesticidas para proteger las plantas contra los parásitos, de pinturas y barnices cuando se aplican recubrimientos protectores, etc. En la naturaleza, con la creación de aerosoles por medio de dispersión está relacionada la formación del polvo.

La formación de aerosoles por condensación es el proceso natural y tecnológico principal de formación de aerosoles altamente dispersos; así, por ejemplo, la aparición de cúmulos que contienen gotitas de agua o de cirros que constan de pequeños cristales de hielo se produce, fundamentalmente, como resultado de su engendramiento heterogéneo sobre partículas de polvo y en microcristales de sal. Semejantes microcristales aparecen cuando se secan las minúsculas salpicaduras del agua del mar y ascienden a gran altura arrastrados por los flujos convectivos de aire.

Una influencia sustancial sobre el proceso de formación de aerosoles por condensación la ejerce la carga eléctrica. Como se ha señalado antes, la aparición de la carga en las partículas del aerosol relacionada con el consumo de trabajo (trabajo de carga) puede provocar una disminución considerable de la tensión superficial en el límite partícula — medio, lo que es de especial importancia para las partículas gérmenes (véase el capítulo IV). El valor de la disminución de la tensión superficial de la partícula de radio r que lleva la carga q se puede determinar al integrar la ecuación de Lippmann (VII—56):

$$-\frac{d\sigma}{d\varphi_0}=\rho_s,$$

donde $\rho_s=\frac{q}{4\pi r^2}$ es la densidad superficial de la carga, y φ_0, el potencial de la gota. Como resultado de la integración obtenemos:

$$\sigma_0-\sigma=\frac{q^2}{32\pi^2 r^3\varepsilon_0}, \qquad (X—4)$$

es decir, la disminución del valor de σ en la divisoria entre la gota y el vapor durante su carga que es proporcional al cuadrado de la carga.

La relación entre la presión de equilibrio del vapor y el tamaño de la partícula de aerosol se describe por la ecuación de Thomson (Kelvin) que para las partículas las cuales llevan la carga q toma la forma

$$p(r)=p_0\exp\left[\left(\frac{2\sigma_0}{r}-\frac{q^2}{16\varepsilon_0\pi^2 r^4}\right)\frac{V_m}{RT}\right]. \qquad (X—5)$$

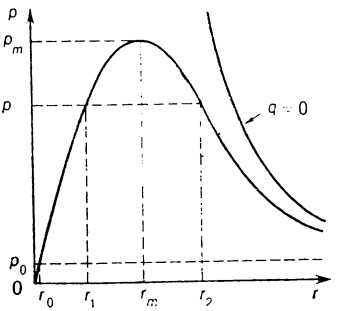


Fig. X—1. Variación de la presión de equilibrio del vapor P en función del radio de partículas de aerosoles cargadas

A esta expresión le corresponde la curva con un máximo (fig. X—1); así, por ejemplo, para $\sigma \approx 70$ mJ/m^2 y la carga q igual a la carga del electrón la posición del máximo corresponde a las partículas con el radio de 1 a 2 nm.

Como se ha señalado antes (véase el capítulo IV), durante la formación homogénea de una nueva fase para la aparición de un germen estable es necesaria una fluctuación cuyo trabajo viene determinado por la magnitud de saturación del medio madre. Cuando se tienen cargas, por ejemplo, iones libres en la atmósfera de vapor cuya presión supera la presión p_m correspondiente al máximo de la curva $p(r)$, la formación de gérmenes de radio r_m no requiere fluctuación: las gotitas de fase líquida se engendran como resultado de la condensación en los iones como núcleos de condensación. Tales gotitas crecen espontáneamente por toda la región de tamaños hasta $r\to\infty$. Para $p=p^*<p_m$ se crean gérmenes de radio r_1; para su ulterior crecimiento se necesita una fluctuación, y como resultado de ésta los gérmenes crecen hasta el tamaño de r_2 y, después siguen acrecentándose espontáneamente. El trabajo de fluctuación, en este caso es mucho menor que durante la formación homogénea de gérmenes no cargados Incluso cuando $p=p_0$, o sea, en ausencia de sobresaturación en el vapor, se crean gotas de radio r_0. La capacidad de las cargas eléctricas de facilitar la aparición de gérmenes de una nueva fase (disminuir el trabajo de su formación constituye la base de funcionamiento de tales aparatos como la cámara de Wilson y la de burbujas. En la cámara de Wilson la condensación intensa del vapc

es provocada por los iones que engendra en su recorrido la partícula en vuelo. Las trayectorias del vuelo de las partículas se hacen visibles (debido a la dispersión de la luz), lo que permite descubrir la presencia de las partículas elementales y establecer su carácter. En la cámara de burbujas como medio se utiliza el líquido «dilatado», es decir, un líquido que se encuentra bajo presión negativa.

En distintas ramas prácticas se plantea de manera muy acuciante el problema de gobernar la estabilidad de los aerosoles. En unos casos, por ejemplo, cuando los aerosoles se utilizan como cortinas de humo, es necesario mantener la estabilidad del sistema de aerosoles, en otros casos es preciso ya sea prevenir su formación, o bien asegurar su destrucción eficaz. Por ejemplo, se requiere destruir (hacer precipitar) los finos polvos suspendidos en el aire cuya formación casi siempre acompaña el proceso de trituración y molienda de materiales sólidos. Con frecuencia, semejantes aerosoles representan un considerable peligro para la salud de los hombres, puesto que, al penetrar en los pulmones, dichos aerosoles provocan enfermedades pulmonares (silicosis, antracosis). Muchas sustancias orgánicas, encontrándose en estado de aerosoles altamente dispersos, encierran el peligro de explosión, por cuanto la deflagración abarca instantáneamente una enorme superficie y viene acompañada de un brusco aumento de volumen. Esto se refiere, en particular, a sustancias tan comunes y corrientes como harina, azucar, polvo del carbón, residuos en forma de polvo de la elaboración de materiales polímeros, etc.

El aumento considerable de la cantidad de aerosoles tecnógenos que se crean durante la combustión puede modificar notablemente las condiciones de formación de las nubes y, a costa de ello, también el clima de nuestro planeta. Por fortuna, en las principales «cocinas del tiempo», o sea, en las zonas tropicales de los océanos Atlántico, Pacífico e Indico, así como en las regiones circumpolares, debido al débil desarrollo industrial de estas zonas por ahora son relativamente pequeños los escapes tecnógenos. Otra consecuencia ecológica peligrosa del aumento de la cantidad de aerosoles antropógenos (en la actualidad, éstos constituyen, aproximadamente, un 20% de la cantidad total de aerosoles en la naturaleza) es la disminución de la transparencia de la atmósfera.

Existen datos acerca de que la concentración de aerosoles en la atmósfera después de grandes erupciones de volcanes aumenta, lo que puede influir en las condiciones climáticas. Así, por ejemplo, durante la erupción catastrófica (explosión) del volcán en la isla de Krakatoa en Indonesia en 1883, a la atmósfera fueron expulsadas cerca de 18 km^3 de partículas sólidas de todas las dimensiones las más pequeñas entre las cuales más de un año permanecieron en estado suspendido.

La mayoría de los métodos de destrucción de los aerosoles está relacionada con la intensificación de los procesos de coagulación, coalescencia y adhesión de las partículas de aerosoles a las superficies (a las paredes sólidas de los filtros, a las gotas de líquido durante el riego artificial por aspersión), así como de los procesos de sedimentación (cambiando la velocidad y la dirección del flujo de aerosol durante la sedimentación inercial).

En un volumen cerrado, por ejemplo, en un poro de diámetro d, la destrucción del aerosol puede tener lugar debido a la sedimentación (de partículas más grandes) y de difusión (de partículas pequeñas) a las paredes del poro y de la posterior sedimentación en éstas. El tiempo de sedimentación de los aerosoles como resultado de sedimentación constituye $t_{sed} \sim d/v$ $\left(v = \frac{mg}{6\pi\eta r}\right.$ es la velocidad de movimiento de la partícula de radio r en el medio con la viscosidad $\left.\eta\right)$,

y como resultado de difusión, $t_{dif} \sim d^2/D$ $\left(D \approx \frac{kT}{6\pi\eta r}\right.$ es el coeficiente de difusión de las partículas$\left.\right)$. La concurrencia de estos dos factores conduce a que en los filtros con los poros de radio de 10^{-3} a 10^{-2} cm las más estables resultan las partículas de tamaños medios iguales a 10^{-5} ... 10^{-4} cm para las cuales $t_{sed} \approx \approx t_{dif}$, es decir, $mgd \approx$ varios kT. La captación de tales partículas es una tarea bastante complicada. La eficacia de la captación aumenta sustancialmente a costa de utilización de filtros con poros muy tortuosos (filtros de Petriánov).

Un método eficaz de controlar la estabilidad de los aerosoles atmosféricos es la pulverización en éstos de disoluciones concentradas de sustancias hidroscópicas (por ejemplo, de cloruro de calcio) o de partículas sólidas (yoduro de plata, dióxido de carbono sólido). La condensación del vapor de agua provocada por este procedimiento y el crecimiento de las gotitas de agua (o de cristales pequeños de hielo en las nubes sobreenfriadas) dan lugar a la formación de precipitaciones atmosféricas. De modo análogo puede dispersarse la niebla.

En la industria, para la destrucción de aerosoles con el fin de depurar las mezclas gaseosas se utiliza ampliamente la acción del campo eléctrico (método de Cottrel). En el filtro eléctrico de Cottrel, al dejar pasar humo o niebla a través del campo eléctrico de alta tensión, a las partículas del aerosol se comunica la carga. La carga de las partículas producida por la adsorción de los iones que aparecen como resultado de la ionización del aire durante la descarga en corona (preferentemente, de iones negativos) asegura la electroforesis y la precipitación de las partículas en el ánodo.

§ 2. Espumas y películas espumosas

La *espuma* es la dispersión del gas (con mayor frecuencia, del aire) en un medio de dispersión líquido y representa un sistema liófobo típico. Se distinguen dispersiones diluidas del gas en el líquido que debido a su parecido a las emulsiones diluidas suelen denominarse emulsiones gaseosas [4], y espumas propiamente dichas con un contenido de fase gaseosa que supera el 70% por el volumen [5, 6]. Como característica de concentración de la espuma se utiliza, con frecuencia, la relación del volumen de la espuma al volumen del líquido contenido en dicha espuma; esta magnitud lleva el nombre de *coeficiente de multiplicidad de la espuma K*. A raíz de la inestabilidad de sedimentación de la mayoría de las emulsiones gaseosas, cuando las burbujas emergen (sedimentación inversa) por encima se forma una capa de espuma concentrada y precisamente en ésta se desarrollan después los procesos de destrucción del sistema.

En las espumas las células llenas de gas están separadas por películas del medio de dispersión. Una figura característica «idealizada» de las células de las espumas es el dodecaedro pentagonal (sólido de doce caras que son pentágonos y que tiene treinta aristas y veinte vértices; fig. X—2). Sin embargo, estas figuras no pueden llenar continuamente el espacio, y en la espuma real el número medio de películas que rodean la célula es próximo a 14 [16].

De aristas de la célula de espuma sirven los *canales de Gibbs — Plateau* (véase el § 1 del capítulo IX). Plateau demostró que en un canal pueden converger solamente tres películas dispuestas formando ángulos de 120°. Como se ha señalado en el capítulo IX, la superficie del canal tiene forma cóncava complicada definida por la condición de constancia de sumas de dos curvaturas principales; la presión capilar bajo la superficie cóncava condiciona la presión reducida en el canal de Gibbs — Plateau.

En las espumas con un alto coeficiente de multiplicidad la superficie del canal de Gibbs — Plateau es próxima a la cilíndrica, es decir, tiene sección constante en forma de «triángulo con paredes cóncavas», y la presión en éste se ve reducida, en comparación con la presión en las células de espuma, en la magnitud σ/r_{curv}, donde r_{curv} es el radio de curvatura de la superficie del canal («del lado del triángulo»).

Los vértices de los dodecaedros pentagonales vecinos forman nudos en los cuales convergen, como demostró Plateau, cuatro canales; en este caso, cuatro vértices más cercanos al vértice dado forman un tetraedro (similarmente a la disposición de los átomos de la esfera de coordinación más próxima en la red del diamante). Los canales y los nudos forman un sistema ramificado único por el cual puede efectuarse la transferencia del medio de dispersión, en particular, su escurrimiento bajo la acción de la fuerza de gravedad.

En las espumas con el coeficiente de multiplicidad no muy alto (hasta su valor de 100 a 1000, en dependencia del grado de dispersión del sistema y el espesor de las películas) la parte fundamental del medio de dispersión se contiene en los canales y tan sólo su fracción insignificante entra en las películas; el contenido de líquido en los nudos es máximo cuando se trata de espumas con un coeficiente de multiplicidad muy bajo (para el coeficiente de multiplicidad que se aproxima a tres).

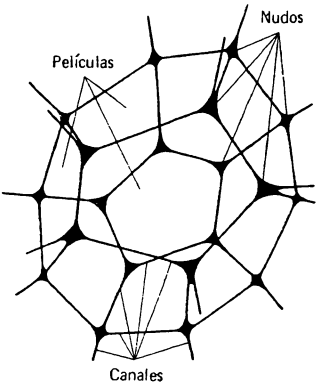


Fig. X—2. Estructura de una célula de espuma

Por regla general, las espumas reales son polidispersas[1]). Esta circunstancia implica un cambio de forma de las células de las espumas. Sin embargo, en todos los casos se observa la regla de Plateau (tres películas forman un canal y cuatro canales forman un vértice). El grado de dispersión de la espuma puede caracterizarse por su superficie específica; con mayor frecuencia se miden ciertos valores medios de los parámetros geométricos de la célula, por ejemplo, el número medio de células en una unidad de volumen $\bar{n}$ o el radio equivalente medio $\bar{r}$ que está vinculado con $\bar{n}$ por medio de la relación $\frac{4}{3}\pi\bar{r}^3\bar{n} = 1$. El espesor de las películas h, el radio equivalente medio de las células $\bar{r}$ (o su número en la unidad de volumen), el coeficiente de multiplicidad medio de la espuma K, así como la altura de la columna (capa) de la espuma H_m son precisamente aquellos parámetros geométricos principales que en la primera aproximación caracterizan la estructura de la espuma; durante el análisis más completo conviene considerar la variación de los tres primeros parámetros por la altura de la columna de espuma (véase más abajo).

Las espumas y las películas espumosas aisladas representan un objeto adecuado para estudiar la naturaleza de la estabilidad relativa de los sistemas dispersos liófobos y de los mecanismos y la cinética de su destrucción. Al mismo tiempo, las espumas se utilizan ampliamente en los diferentes campos de la téc-

[1]) Haciendo pasar el gas a través de un tubo capilar unitario se puede obtener también espuma inicialmente monodispersa; más tarde, durante la ruptura de las películas, la misma se convierte en monodispersa.

nica moderna: durante la extinción de los incendios, en la flotación, en la producción de artículos de panadería y confitería (el pan es un ejemplo de espuma solidificada), de materiales termoaislantes (hormigones alveolares, plásticos de células cerradas, gomas microporosas, etc.). Por regla general, la obtención de las espumas se realiza por medio de dispersión del aire (o, con menor frecuencia, de otro gas) en el líquido que contiene alguna sustancia tensoactiva llamada agente espumante o espumígeno; a veces se introducen adiciones de estabilizadores de espuma que también representan sustancias tensoactivas las cuales intensifican la acción del agente espumígeno.

La dispersión del gas puede llevarse a cabo haciendo pasar el aire a través de una capa de líquido (espumas de barbotaje) o valiéndose de agitadores en el volumen del líquido. También se aplican los generadores de espuma de diferente estructura en muchos de os cuales la formación de espuma tiene lugar en la rejilla (fig. X—3); en este caso, al prefijar los consumos de aire y de disolución del agente espumígeno, es posible obtener espuma con el coeficiente de multiplicidad necesario. Para asegurar el grado de dispersión requerido de la espuma, en el camino del flujo espumoso se coloca una serie de rejillas en las cuales transcurre la dispersión de las células de la espuma. Semejantes generadores de espuma pueden garantizar una obtención rápida de grandes cantidades de espuma necesarias durante la extinción de los incendios, especialmente, de combustibles que arden y de otros líquidos orgánicos.

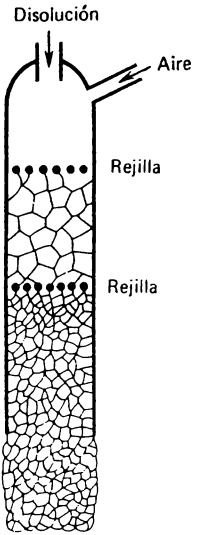


Fig. X—3. Representación esquemática de un generador de espuma con rejilla

Las espumas en las cuales tiene lugar la solidificación del medio de dispersión (pan, materiales celulares) se forman, de ordinario, por vía de condensación basada en el desprendimiento de algún gas, en la mayoría de los casos de CO_2, como resultado de una reacción química o de un proceso bioquímico.

La **destrucción** de la espuma viene acompañada de variación en función del tiempo de los parámetros enumerados con anterioridad que caracterizan la estructura de la espuma y está relacionada con el desarrollo de los procesos examinados en el capítulo precedente de adelgazamiento y de ruptura de la película, de destilación isotérmica del gas desde células pequeñas hacia más grandes, como asimismo de sinéresis, o sea, del escurrimiento del medio de dispersión desde los canales de Gibbs—Plateau por acción de la fuerza de gravedad. Examinemos consecutivamente los métodos y los resultados principales del estudio de la cinética de variación de estos parámetros.

El **espesor de las películas espumosas** y su variación en función del tiempo se han estudiado en los trabajos de J. Perrin, K. Mysels, A.D. Sheludko, B.V. Deriaguin, H. Sonntag y de otros autores. Estas investigaciones se realizan, habitualmente, en películas espumosas individuales, por ejemplo, en micropelículas, valiéndose de la célula elaborada por Sheludko y representada en la fig. X—4. Después de llenar la célula con la disolución del agente espumígeno (hasta que

en el lado inferior de la célula aparezca una gota) se procede a la succión de la disolución con la ayuda de una microbomba conectada con la tubuladura lateral; en este caso, en la célula por arriba y por abajo se forman meniscos (véase la fig. X—4) los cuales, a medida que se succiona el líquido, van acercándose paulatinamente. Al entrar los meniscos en contacto, en su centro se forma una película microscópica rodeada de un ancho canal de Gibbs—Plateau; la presión en este canal, como se ha señalado en el § 1 del capítulo IX, es rebajada en comparación con la presión atmosférica en la magnitud $2\sigma/r_0$, donde r_0 es el radio del canal de la célula; la sucesiva succión del medio de dispersión conduce al ensanchamiento de la película, al estrechamiento del canal, al aumento de la curvatura de su superficie y, por consiguiente, a la reducción ulterior de la presión en éste.

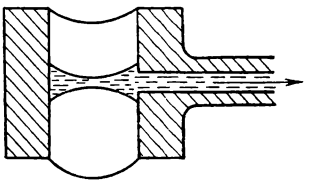


Fig. X—4. Célula para el estudio de películas individuales

Para el estudio de la estructura de la película y la medición de su espesor se suelen utilizar métodos ópticos y, en primer lugar, los de interferometría. Como se conoce, la intensidad de la luz reflejada por la película debido a la interferencia depende de modo complejo de la relación entre el espesor de la película y la longitud de onda luminosa incidente (fig. X—5). Para las películas «gruesas», al iluminarlas con luz monocromática, se observan varios máximos de intensidad I; a éstos les corresponden los espesores de las películas determinados como $h = \frac{\left(k+\frac{1}{2}\right)\lambda}{2n}$, donde k (el orden de interferencia) es un número entero, y n, el índice de refracción de la sustancia de la película. Observadas en la luz blanca tales películas parecen teñidos de diferentes colores, según sea su espesor. Las películas delgadas con el espesor $h \lesssim \lambda/10$ en la luz reflejada parecen grises, y películas más finas aún, negras. Para las películas grises y negras la medición de la intensidad de la luz reflejada permite hallar su espesor, y el estudio de la intensidad de la luz reflejada en función del tiempo da la posibilidad de determinar la cinética del adelgazamiento.

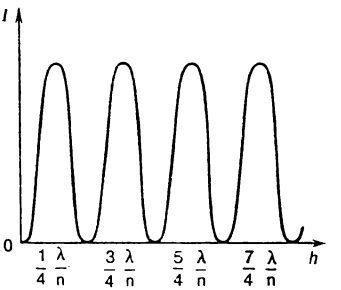


Fig. X—5. La intensidad I de la luz monocromática reflejada en función del espesor h de la película

Investigaciones detalladas en esta dirección fueron realizadas por las escuelas de Sheludko en Bulgaria y Mysels en EE.UU. Estas demostraron (fig. X—6) que el escurrimiento del líquido desde las películas está sujeto, fundamentalmente, a la ecuación de Reynolds (IX—24) analizada en el capítulo anterior. Esto significa que la existencia en la superficie de la película de capas de adsorción de sustancias tensoactivas asegura la «solidificación» de las superficies como consecuencia del efecto Marangoni—Gibbs. Al mismo tiempo puede haber también desviaciones respecto al régimen de Reynolds de adelgazamiento de las películas. En algunos casos, como lo demostraron los trabajos de I.B. Ivanov y col. en Bulgaria, estas desviaciones están relacionadas con la difusión en las superficies y en el volumen de las moléculas de sustancias tensoactivas. En otras

ocasiones (especialmente, para las películas de grandes dimensiones) puede observarse un adelgazamiento más rápido de las partes periféricas de las películas con el mantenimiento en su parte central de un sector de película más gruesa (el llamado «dimple»); esta parte central, en lo sucesivo, puede confluir con el canal de Gibbs—Plateau.

El adelgazamiento de las películas puede terminar con su ruptura o con el establecimiento de estado de equilibrio metaestable cuando la presión de acuñamiento en la película es igual por su valor numérico a la presión capilar determinada por la curvatura de la superficie del menisco que rodea la película; este valor se puede cambiar succionando el líquido a partir del canal de Gibbs—Plateau. La aparición de la presión de acuñamiento, positiva por el signo, en las películas espumosas puede estar condicionada por la componente electrostática de dicha presión. En la zona de películas relativamente gruesas (véase el capítulo IX) la presión de acuñamiento en la película se determina por las componentes molecular y electrostática, por consiguiente:

$$p_\sigma + \Pi_{el} + \Pi_{mol} = 0. \quad (X—6)$$

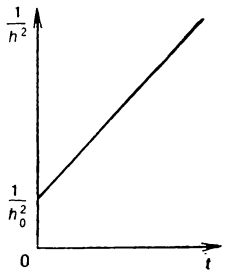


Fig. X—6. Cinética de variación del espesor h de las películas (durante el escurrimiento del líquido) en coordenadas $1/h^2—t$

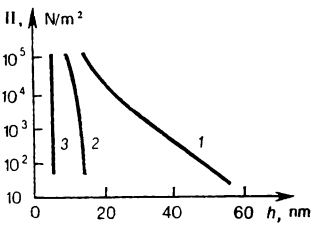


Fig. X—7. Isotermas de presión de acuñamiento Π (h) para las películas grises (curva *1*) negras primarias (curva *2*) y negras newtonianas (curvas *3*) [7]

A ello corresponde la disminución, que se observa en algunos casos, de los espesores de equilibrio de las películas, si al lado de sustancias tensoactivas en la composición del medio de dispersión se introduce un electrólito: en este caso la magnitud de la componente electrostática de la presión de acuñamiento para el espesor dado de la película disminuye y, respectivamente, a la condición (X—6) le corresponde el menor espesor de las películas. Como han demostrado los resultados de las investigaciones realizadas, la variación del espesor de las películas espumosas con la concentración del electrólito en el medio de dispersión queda bien definida por la teoría DLVO (de Deriaguin, Landáu, Verwey y Overbeek). Más aún, variando la presión capilar en el canal de Gibbs-Plateau y midiendo los espesores de las películas es posible, de acuerdo con la expresión (X—6), obtener la dependencia de la presión de acuñamiento respecto al espesor de la película, siendo constante la concentración del electrólito. En la fig. X—7 se representan las porciones de las isotermas de la presión de acuñamiento, obtenidas con la ayuda de este método por J. Jrístov, D. Eksérova y P.M. Krugliakov, para las películas «grises» (curva *1*), negras primarias (curva *2*) y negras newtonianas (curva *3*) que se formaron a partir de la disolución de dodecilsulfato de sodio (de 10^{-3} mol/l de concentración) con adiciones de 10^{-3}; 0,1 y 0,4 mol/l de NaCl, respectivamente. En la figura se advierte la fuerte compresibilidad (disminución del espesor con el aumento de la presión de acuñamiento) de las películas «grises», la débil compresibilidad de las películas negras y, prácticamente, la total incompresibilidad de las películas negras newtonianas.

A la par con la medición de los espesores de las películas, las mediciones interferométricas permiten obtener otra importante característica termodinámica de las películas: su energía libre específica $\mathcal{F}_{pel}$ o, como se dice con mayor frecuencia, la *tensión de la película* σ_{pel} (por analogía con la superficie de separación de las fases la energía específica de la película es igual, numéricamente, a su tensión)[1]:

$$\sigma_{pel} = \mathcal{F}_{pel} = 2\sigma - \int_{\infty}^{h} \Pi(h)\, dh, \qquad (X—7)$$

donde σ es la tensión superficial del medio de dispersión en el menisco que rodea la película. La diferencia $\Delta\sigma_{pel} = \sigma_{pel} - 2\sigma$ caracteriza la energía de interacción en la película; esta magnitud es negativa en la zona de formación de películas estables. La medición de la magnitud σ_{pel} se basa en que cuando $\Delta\sigma_{pel} < 0$ la película forma con el canal de Gibbs—Plateau el ángulo de contacto ϑ (fig. X—8). Este ángulo se determina por la relación

$$\sigma_{pel} = 2\sigma \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right). \qquad (X—8)$$

De aquí

$$-\Delta\sigma_{pel} = 2\sigma\left[1 - \cos\left(\frac{\vartheta}{2}\right)\right] \approx \sigma\frac{\vartheta^2}{4}. \qquad (X—8a)$$

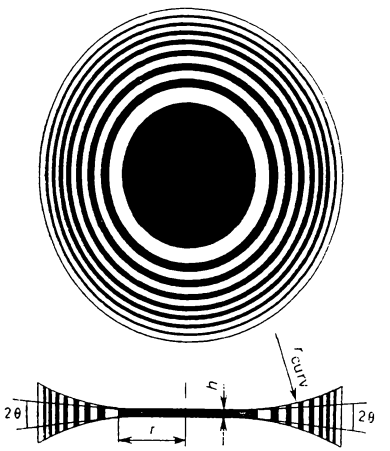


Fig. X—8. Cuadro interferométrico de la película rodeada por el canal de Gibbs—Plateau y el esquema de cálculo del ángulo de contacto θ

La determinación interferométrica del ángulo de contacto se basa en la medición de las distancias entre los anillos de Newton: máximos de intensidad de la luz reflejada en el canal de Gibbs — Plateau (véase la fig. X—8). Por cuanto se conocen los espesores que corresponden a los máximos de intensidad (véase la fig. X—5), estas mediciones dan la posibilidad de calcular el perfil del canal de Gibbs — Plateau y, con ello, el ángulo de contacto ϑ y la tensión de la película.

Como han demostrado las investigaciones realizadas por Sheludko y Ekserova, así como por Mysels, en dependencia de la composición del medio de dispersión (la concentración de la sustancia tensoactiva y del electrólito en dicho medio) pueden formarse películas negras de ambos tipos mencionados anteriormente: primarias, u ordinarias, y secundarias, o newtonianas. Para las películas negras primarias son característicos valores más bajos de $\Delta\sigma_{pel}$ (centé-

---

[1]) La tensión de la película es el trabajo de aumento del área de la película para el espesor constante h: $\sigma_{pel} = \left(\frac{\partial \mathcal{F}_{pel}}{\partial S}\right)_{T,h}$. Junto con la magnitud σ_{pel} se utiliza con frecuencia otra magnitud, la *total tensión de la película* $\gamma = \sigma_{pel} + \Pi h$, que representa el trabajo de aumento del área de la película siendo constante su volumen (es decir, cuando varía el espesor h): $\gamma = \left(\frac{\partial \mathcal{F}_{pel}}{\partial S}\right)_{T,V}$. Para las películas que tienen el espesor de equilibrio las magnitudes Πh son, habitualmente, pequeñas en comparación con $\Delta\sigma_{pel}$, y, por consiguiente, $\gamma \approx \sigma_{pel}$. Más detalladamente véase [8].

simas partes de mN/m) que los de los secundarios (décimas partes de mN/m); el espesor de la película primaria supera 70 Å y depende de la concentración del electrólito en el medio de dispersión, mientras que las películas secundarias tienen un valor prácticamente constante que se aproxima a la longitud duplicada de la cadena de la molécula de sustancia tensoactiva y, de ordinario, es de cerca de 40 Å (fig. X—9). Entre estos dos tipos de películas durante la variación de la presión capilar se consiguen cobservar transiciones reversibles.

En los experimentos de Sheludko y col. fue establecida la relación entre el tipo de película en formación y la estabilidad de la espuma formada a partir de la disolución con la misma composición (y el tiempo de vida t_p). Se descu-

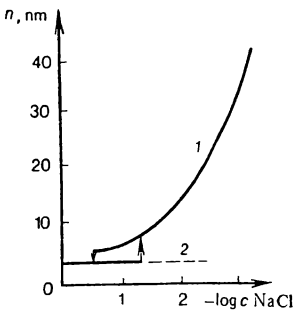


Fig. X—9. Variación del espesor de las películas negras primaria (curva *1*) y secundaria (curva *2*) con la concentración del electrólito [9]

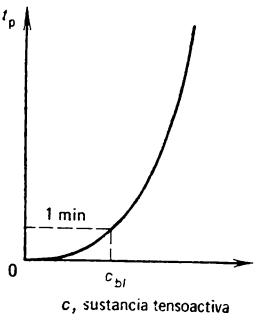


Fig. X—10. Dependencia entre el tiempo de vida (t_p) de la película y la concentración de la sustancia tensoactiva

brió (fig. X—10) que las espumas estables se forman durante las concentraciones de las sustancias tensoactivas mayores que la concentración (c_{bl}) correspondiente a la aparición de las películas negras [10].

La variación del **grado de dispersión de la espuma** en el tiempo puede relacionarse tanto con el transcurso del proceso isotérmico de transferencia del gas a través de las películas, como con la ruptura de las propias películas. La medición del grado de dispersión de la espuma y de sus variaciones en el tiempo se lleva a cabo, habitualmente, calculando el número de células que están en contacto con la pared del recipiente en el cual se encuentra la espuma (valiéndose de microfotografías). La transferencia isotérmica del gas desde células pequeñas con alta presión del aire hacia células grandes en las cuales la presión del aire es menor, es particularmente esencial para espumas polidispersas con alto grado de dispersión, es decir, en las etapas iniciales de su dispersión. Por cuanto el espesor de las películas en las espumas en estado próximo al metaestable de equilibrio no varía en el tiempo, resulta que la cinética de crecimiento de las células de las espumas durante la transferencia isotérmica del gas, como fue demostrado por de Vries, se define bien por la relación (IX—43).

La ruptura de las películas en las espumas reviste carácter aleatorio y, en este caso, la probabilidad de la ruptura de las películas y de la agregación de las células vecinas es proporcional al número de películas kn en el momento de tiempo dado:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{kn}{t_1},$$

donde n es el número de células en una unidad de volumen de la espuma; t_1, el tiempo de vida media de una película unitaria, y el coeficiente $k = 6—7$ vie-

ne determinado por el número medio de películas en una célula. Si la magnitud t_1 no depende de las dimensiones de las películas la integración de esta ecuación nos da

$$n = n_0 e^{-t/t_{1/e}}; \qquad (X—9)$$

aquí n_0 es el número inicial de células en una unidad de volumen de la espuma, y $t_{1/e} = t_1/k$, el tiempo en que el número de células disminuye e veces.

La variación del **coeficiente de multiplicidad de espuma** K con el tiempo está relacionada con el escurrimiento del medio de dispersión por el sistema de canales de Gibbs — Plateau bajo la acción de la fuerza de gravedad (sinéresis). A ello se opone la presión capilar en los canales de Gibbs — Plateau, de modo que puede crearse el estado de equilibrio hidrostático [11] que corresponde a la condición $\rho gz + p_\sigma = \text{const}$, es decir:

$$-\rho g = \frac{dp_\sigma}{dz} = \frac{d}{dz}\left(-\frac{\sigma}{r_{curv}}\right) = \frac{\sigma}{r_{curv}^2}\,\frac{dr_{curv}}{dz}, \qquad (X—10)$$

donde r_{curv} es el radio de curvatura de los canales de Gibbs — Plateau, y z, la coordenada vertical. En el estado de equilibrio hidrostático característico para las espumas con alto coeficiente de multiplicidad el radio de curvatura de los canales de Gibbs — Plateau, de conformidad con la expresión (X—10), disminuye con la altura de z; debido a ello el coeficiente de multiplicidad de la espuma crece con la altura. En este caso, en una columna de espuma de altura dada H_m con las dimensiones determinadas de las células, en las condiciones de equilibrio sólo puede contenerse una cantidad determinada de fase líquida a la cual corresponde cierto valor de equilibrio con el coeficiente de multiplicidad medio.

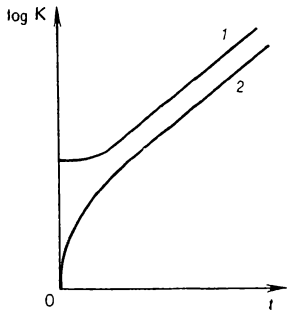


Fig. X—11. Variación del coeficiente de multiplicidad K en función del tiempo para las espumas con el coeficiente en cuestión alto (curva *1*) y bajo (curva *2*)

En las espumas altamente dispersas con el coeficiente de multiplicidad alto el valor inicial de este coeficiente puede superar dicho valor; desde semejantes espumas, en los momentos iniciales de tiempo t no tiene lugar, de ningún modo, el escurrimiento de la fase líquida (fig. X—11, curva *1*), por el contrario, estas espumas muy «secas» son capaces de succionar el líquido (a modo de papel secante). La subsiguiente caída del grado de dispersión de la espuma llevará a la disminución de la cantidad de líquido que puede contenerse en la espuma, y a partir de ésta comienza a escurrir el medio de dispersión; respectivamente, aumenta el coeficiente de multiplicidad. En este caso, el aumento en el tiempo del coeficiente de multiplicidad de la espuma viene definido enteramente por la caída de su grado de dispersión: la ruptura de las películas conduce a la disminución del número de canales en una unidad de volumen de la espuma, mientras que la sección de los canales (para la altura prefijada) queda invariable. Por el contrario, en las espumas con el coeficiente de multiplicidad bajo, precisamente en los primeros instantes tiene lugar un escurrimiento rápido del medio de dispersión y el crecimiento del coeficiente de multiplicidad (fig. X—11, curva 2), hasta alcanzar un estado próximo al de equilibrio hidrostático; en lo sucesivo, el curso de variación del coeficiente de multiplicidad resulta análogo al característico para las espumas con el coeficiente de multiplicidad alto. Un método

cómodo para determinar el coeficiente de multiplicidad de la espuma es la medición de su conductibilidad eléctrica la cual está ligada con la concentración de la fase líquida en la espuma (magnitud inversa al coeficiente de multiplicidad) mediante la relación (VII—43).

La variación de la **altura de la capa de espuma** (o de la altura de la columna de espuma en el recipiente) con el tiempo está condicionada, en gran medida, por la velocidad elevada de destrucción de las películas superiores de la espuma que entran en contacto con el medio exterior; este fenómeno puede guardar relación con la evaporación del medio de dispersión desde estas películas, de modo que la velocidad de destrucción de la columna de espuma depende sustancialmente de la humedad del aire en contacto con ésta. Durante el contacto de la capa de espuma con el hidrocarburo líquido subyacente también puede tener lugar la destrucción acelerada de la espuma en la zona de contacto, con la particularidad de que la altura de la capa de espuma queda durante cierto lapso invariable pero cerca del hidrocarburo en ésta se forman cavidades. La destrucción particularmente rápida de la espuma ocurre durante su contacto con líquidos polares orgánicos lo que sirve de estorbo serio si se quieren utilizar las espumas para la extinción de disolventes polares ardientes.

Las espumas utilizadas en diferentes campos deben tener distinta estabilidad. Así, por ejemplo, en la flotación, cuando se barbotea una gran cantidad de aire a través de las disoluciones acuosas de sustancias tensoactivas que contienen partículas de mena, es indeseable la formación de abundante espuma de alta estabilidad por cuanto esta circunstancia dificultará la ulterior extracción del mineral valioso a partir de la espuma. En este caso se hace uso de sustancias tensoactivas de primer grupo, según la clasificación de Rebínder, o sea, formadores de espuma débiles para los cuales el tiempo de vida de burbujas individuales no supera varias decenas de segundos. Como formadores de espuma débiles se suelen utilizar alcoholes inferiores o productos de transformación de la madera (aceite de pino). La espuma que contiene partículas que se flotan (la llamada espuma trifásica) posee una estabilidad más alta que la espuma sin partículas sólidas, de modo que en la superficie del aparato de flotación se forma una capa relativamente delgada de «crema» que contiene una concentración bastante alta del mineral sometido a flotación. Al eliminar, periódicamente, de la superficie esta «crema» y destruir, después, la espuma se obtiene el concentrado del mineral dado.

Espumas altamente estables estabilizadas por sustancias tensoactivas de grupos tercero y cuarto, según la clasificación de Rebínder, se utilizan en la extinción de incendios, especialmente, cuando arden el petróleo y los combustibles líquidos. En este caso, como características importantes de las espumas intervienen la velocidad de esparcimiento por la superficie del producto derivado del petróleo que arde y su capacidad aislante: el tiempo de prevención de la salida de los vapores del líquido carburante. Con el fin de obtener semejantes espumas altamente estables se utilizan composiciones complejas que, además del formador de espuma principal, incluyen adiciones de otras sustancias tensoactivas las cuales estabilizan la espuma de manera complementaria; en este campo tiene perspectivas considerables la aplicación de compuestos fluorosustituidos.

En muchas industrias representa una tarea importante también la destrucción («apagado») de la espuma o la prevención de la formación de espuma. Así, por ejemplo, en la producción microbiológica a veces comienza a formarse abundante espuma que dificulta la realización del proceso; abundante espuma puede formarse en los procesos químicos relacionados con el desprendimiento de los gases o con su interacción con los líquidos. La excesiva formación de espuma

estorba también el trabajo de lavadoras; debido a ello, los polvos detergentes para lavadoras contienen gran cantidad de sustancias tensoactivas no ionógenas que son agentes espumígenos más débiles en comparación con los alquilsulfatos.

La espuma formada puede destruirse valiéndose de diferentes métodos: por acción del vapor recalentado y del ultrasonido, así como introduciendo los llamados extinguidores de espuma. Según Rebínder, intervienen como extinguidores de espuma sustancias tensoactivas con la actividad superficial más alta que la de los formadores de espuma, las cuales, por esta razón, desalojan el formador de espuma desde la superficie de las burbujas de espuma pero son incapaces de estabilizar la espuma por su cuenta.

P.M. Krugliakov analizó detalladamente el llamado mecanismo heterogéneo de extinción de espuma relacionado con la ruptura de la película bajo la acción de la gota de líquido. Pueden servir de extinguidores de espuma los alcoholes, como asimismo los compuestos organosilícicos especialmente útiles para prevenir la formación de espuma.

§ 3. Emulsiones y películas de emulsión

Las dispersiones de líquidos en los medios de dispersión líquidos llamadas *emulsiones* son similares, en muchos aspectos, a las espumas que acabamos de examinar, pero poseen también una serie de particularidades importantes [12]. La diferencia más esencial entre las emulsiones y las espumas consiste en lo siguiente. La estabilización de las espumas con la ayuda de las sustancias tensoactivas que aseguran su estabilidad no varía su naturaleza como sistemas dispersos liófobos. Por el contrario, las emulsiones pueden ser como se quiera próximas a los sistemas coloidales liófilos en equilibrio termodinámico (véase el capítulo VIII), y no siempre se logra trazar una divisoria nítida entre las emulsiones liófilas y liófobas. Las emulsiones críticas liófilas y los sistemas próximos a éstas fueron examinados en el § 2 del capítulo VIII; el párrafo dado está dedicado al examen de las emulsiones liófobas (comparando sus propiedades y, ante todo, la estabilidad, con las emulsiones críticas liófilas y las microemulsiones).

Otro rasgo específico de las emulsiones es la posibilidad de formar emulsiones de dos tipos: la *directa*, en que de medio de dispersión sirve el líquido más polar (habitualmente, agua), y la *inversa*, en que el líquido más polar forma la fase dispersa[1]). En determinadas condiciones se observa la *inversión de fase en las emulsiones* cuando la emulsión del tipo dado, dura ntela introducción de cualesquiera reactivos o durante el cambio de las condiciones, se transforma en emulsión de tipo inverso. El tipo de emulsión se puede determinar, por ejemplo, basándose en su conductibilidad eléctrica (para el medio de dispersión acuoso la conductibilidad eléctrica es en muchos órdenes decimales mayor que la de las emulsiones inversas); así como por la capacidad de mezclarse con disolventes polares y no polares o de disolver colorantes polares y no polares. También se diferencian emulsiones diluidas (hasta varios tantos por ciento de fase dispersa por el volumen) y emulsiones *concentradas*, incluyendo las de alta concentración (más del 70% de fase dispersa). Estas últimas por su estructura y propiedades son próximas a las espumas, razón por la cual se denominan a veces emulsiones espumoides (semejantes a las espumas).

El estudio de la estabilidad de las emulsiones descubre las leyes generales

---

[1]) Son posibles también las llamadas «emulsiones múltiples» en las cuales el medio de dispersión se ve dispersado parcialmente en las gotas de fase dispersa.

de la influencia que la estructura de las moléculas de sustancias tensoactivas ejerce en su capacidad de estabilizar los sistemas directos e inversos. Las investigaciones de las películas aisladas de los sistemas de emulsión inversos (películas hidrocarbonadas en el medio acuoso estabilizadas por las capas de adsorción de sustancias tensoactivas de distinta naturaleza) dieron la posibilidad de obtener, en los últimos años, en estos sistemas modelo muchos datos interesantes acerca de la estructura y los mecanismos de funcionamiento de membranas de diferentes estructuras celulares. El representante importantísimo de las emulsiones inversas naturales es el petróleo crudo, que no es sino una emulsión que contiene hasta 50...60% de agua fuertemente salina y estabilizada en un grado muy intenso por sustancias tensoactivas naturales y resinas; la destrucción de esta emulsión constituye la primera estapa —y bastante difícil— de refinación del petróleo.

Las emulsiones tienen una amplia aplicación en la técnica y en la tecnología química: se trata de los procesos de elaboración mecánica con el empleo de líquidos emulsivos lubricantes enfriadores, de polimerización emulsiva, de transformación y obtención de productos alimenticios (leche, mantequilla, margarina) y de preparados farmacéuticos.

Por regla general, la obtención de emulsiones liófobas se realiza por el método de dispersión (emulsificación) de un líquido en otro en presencia de sustancias tensoactivas que, en este caso, llevan el nombre de emulsificadores (sustancias tensoactivas de los grupos tercero y cuarto, según la clasificación de Rebínder; véase el § 3 del capítulo II). Por vía de condensación se forman tan sólo algunas emulsiones, principalmente diluidas, por ejemplo, las emulsiones de aceites causantes de grandes estorbos en las aguas de las calderas de vapor. Para la emulsificación de los líquidos se utilizan diferentes dispositivos basados en la acción de la vibración y del ultrasonido, en la acción de grandes gradientes de velocidades de dislocación (en los llamados molinos coloidales), en la colisión de los chorros de dos líquidos que salen de orificios estrechos, etc.

En algunos casos que se acercan a las condiciones de formación de sistemas coloidales liófilos puede tener lugar también la formación espontánea de emulsiones (autoemulsificación de los líquidos). Este fenómeno es posible, por ejemplo, si en la divisoria de dos fases líquidas, durante la interacción de dos sustancias cada una de las cuales es soluble en una de las fases en contacto, se forma un compuesto fuertemente tensoactivo. La adsorción de la sustancia en formación que se desarrolla en tales condiciones esencialmente de no equilibrio, es capaz de conducir —como demostró A.A. Zhujovitski— a una disminución brusca de la tensión superficial y a la dispersión espontánea (véase el § 2 del capítulo VIII). Después de consumarse la reacción química de formación en la superficie interfacial de cantidades considerables de sustancia tensoactiva, su adsorción, a medida de acercarse a las condiciones de equilibrio, disminuye, y la tensión superficial puede volver a aumentar por encima del valor crítico σ_c. La emulsificación espontánea, próxima por su naturaleza, que constituye la base del método eficaz de obtención de emulsiones estables puede realizarse si se utiliza una sustancia tensoactiva soluble en ambos líquidos en contacto: tanto en la fase dispersa, como en el medio de dispersión. Si la disolución de esta sustancia tensoactiva en la sustancia de la fase dispersa se mezcla, agitándola enérgicamente, con el medio dispersante puro, tiene lugar la transferencia de la sustancia tensoactiva a través de la superficie interfacial con baja tensión superficial (fig. X—12); esto provoca la «turbulización» de la superficie, dando lugar a la aparición —junto con las gotas mayores de emulsión— de una gran cantidad de gotitas muy pequeñas de microemulsión que ejercen acción estabilizadora sobre el sistema.

El tipo de emulsión que se crea durante la emulsificación mecánica depende en grado considerable de la relación de los volúmenes de los líquidos: el líquido que está presente en una cantidad sustancialmente mayor, de ordinario, llega a convertirse en medio de dispersión. Si el contenido en volumen de dos líquidos es aproximadamente igual, entonces, como señaló Rebínder, durante la dispersión suelen formarse ambas emulsiones: la directa y la inversa, sin embargo, sobrevive aquella de las mismas que posee más alta estabilidad a la coalescencia de las gotas y a la subsiguiente estratificación. En este caso, la relación de la estabilidad de las emulsiones directa e inversa y, por consiguiente, también el tipo de emulsión que se forma durante el emulsionamiento se determinan por la naturaleza del estabilizador introducido.

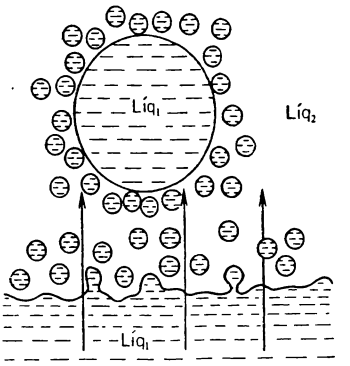


Fig. X—12. Formación y acción estabilizadora de las emulsiones

La capacidad del agente emulsionante de asegurar la alta estabilidad de la emulsión de uno u otro tipo viene determinada por la estructura de las moléculas de sustancia tensoactiva y por la energía de su interacción con los medios polar y no polar. Uno de los primeros intentos cualitativos de explicar este carácter selectivo fue la «teoría de la cuña orientada», de acuerdo con la cual las emulsiones directas de aceite en agua se forman al introducir en el sistema moléculas de sustancia tensoactiva con el grupo polar fuertemente hidratado («grande») y con la parte hidrófoba moderadamente desarrollada (por ejemplo, en presencia de oleato de sodio). De conformidad con estas ideas, las emulsiones inversas se estabilizan por las moléculas de sustancia tensoactiva con el grupo polar débilmente hidratado («pequeño») y con la parte hidrocarbonada fuertemente desarrollada y que contiene, de modo preferente, dos o tres cadenas hidrocarbonadas, como en el caso de los jabones de los metales polivalentes (por ejemplo, oleato de calcio). Este papel que las relaciones de las dimensiones geométricas del grupo polar y de la parte hidrocarbonada de las moléculas de sustancia tensoactiva desempeñan en la capacidad para la estabilización de las emulsiones de uno u otro tipo es indiscutible; al mismo tiempo queda claro que semejante esquema «geométrico» reviste carácter sumamente simplificado.

El papel perteneciente a la energética de la interacción de las moléculas de sustancia tensoactiva con los líquidos encuentra su reflejo en la llamada regla de Bankroft. De acuerdo con esta regla, durante la emulsificación se convierte en medio de dispersión aquel líquido en el cual son más solubles las moléculas de sustancia tensoactiva: las sustancias tensoactivas solubles en agua son estabilizadores de las emulsiones directas, y las poco solubles, de las emulsiones inversas. Entre los diferentes esquemas de descripción cuantitativa de la capacidad que tienen las sustancias tensoactivas para estabilizar las emulsiones de tipos directo e inverso la mayor difusión la obtuvo la característica semiempírica del balance hidrófilo-lipófilo (BHL) de las moléculas de sustancias tensoactivas.

Nos encontramos con una serie de intentos de caracterizar por medio de un número único de BHL la relación de los desarrollos de las partes polar y no polar del as moléculas de sustancias tensoactivas y vincular con la ayuda de esta mag-

nitud las propiedades de las moléculas de sustancias tensoactivas con las particularidades de las emulsiones que éstas estabilizan [13]. Se utilizaron, por ejemplo, tales parámetros como el número de grupos oxietilénicos en las moléculas de sustancias tensoactivas no ionógenas, el calor de hidratación de los grupos polares, las características cromatográficas de las moléculas de sustancias tensoactivas, etc. Los valores del balance hidrófilo-lipófilo (BHL) para las moléculas de sustancias tensoactivas pueden determinarse, en particular, sumando aditivamente los llamados números de grupo B_i —hallados de modo empírico— de todos los grupos que componen la molécula:

$$\mathrm{BHL} = \sum_i B_i + 7. \qquad \text{(X—11)}$$

Los valores de los números de grupo para algunos radicales se insertan en la tabla 6. En la tabla 7 se dan ejemplos de los valores de BHL de algunas sustancias tensoactivas calculados de esta forma.

Valores grandes de BHL corresponden a las sustancias tensoactivas hidrófilas: estabilizadores de las emulsiones directas; los valores máximos corresponden a las sustancias tensoactivas formadoras de micelas. Por el contrario, los valores pequeños de BHL son característicos para las sustancias tensoactivas oleófilas: estabilizadores de emulsiones inversas.

De acuerdo con los datos de las tablas 6 y 7, una amplia variación de los valores de BHL puede alcanzarse, en particular, para los «pluroniks» mencionados en el § 3 del capítulo II, o sea, sustancias tensoactivas no ionógenas que son copolímeros en bloque del óxido de etileno (número de grupo 0,33) y del óxido de propileno (número de grupo —0,15). Cabe señalar que el número de BHL refleja, en primer término, la relación (diferencia) entre la hidrofobia de la cadena hidrocarbonada y la hidrofilia del grupo polar de las moléculas de sustancia tensoactiva; para que éstas manifiesten las propiedades estabilizadoras se requiere, por regla general, que estas dos partes resulten expresadas con bastante nitidez.

Es más rigurosa desde el punto de vista cualitativo pero, al mismo tiempo, más compleja para la determinación experimental la relación hidrófilo-oleófila (RHO) propuesta por Krugliakov como característica de la capacidad emulsificante de las sustancias tensoactivas. Esta magnitud es igual a la relación de los trabajos de adsorción a partir de las fase hidrocarbonada W_{aceite} y acuosa W_{ag} que (de acuerdo con lo analizado antes en el § 2 del capítulo II) son iguales a la variación de los potenciales químicos normales durante la transición de las moléculas de sustancia tensoactiva desde el volumen de la fase correspondiente hacia la capa superficial

$$(W = -\Delta\mu_0^{(s)} = \mu_0^{(s)} - \mu_0);$$

$$\mathrm{RHO} = \frac{W_{\text{aceite}}}{W_{\text{ag}}} = \frac{-\Delta\mu_{0(\text{aceite})}^{(s)}}{-\Delta\mu_{0(\text{ag})}^{(s)}}. \qquad \text{(X—12)}$$

La relación hidrófilo-oleófila (RHO) puede también expresarse por medio de una de estas magnitudes y el coeficiente de distribución de las moléculas de sustancia tensoactiva entre las fases acuosa e hidrocarbonada. Esto corresponde a la regla de Bankroft mencionada antes.

Los siguientes razonamientos cualitativos pueden servir de ilustración de las causas que rigen la dependencia entre la capacidad de las sustancias tensoactivas para la estabilización de las emulsiones de tipo directo o inverso y la magnitud de su balance hidrófilo-lipófilo (BHL). Dividamos convencionalmente la superficie de ruptura entre las fases y, respectivamente, la tensión interfa-

Tabla 6

Valores de los números de grupo para algunos radicales [13]

Grupo	Número de grupo	Grupo	Número de grupo
$-SO_4Na$	38,7	$-OH$	1,9
$-COOK$	21,1	$-O-$	1,3
$-COONa$	19,1	$-(C_2H_4O)-$	0,33
$\equiv N$	9,4	$-(C_3H_6O)-$	$-0,15$
$-COOH$	2,1	$=CH-$, $-CH_2-$, $-CH_3$	$-0,475$

Tabla 7

Valores de BHL de las sustancias tensoactivas calculados por los números de grupo de los radicales correspondientes

Sustancia tensoactiva	BHL
Laurilsulfato de sodio	40
Oleato de potasio	20
Oleato de sodio	18
$C_{18}H_{37}N(C_2H_4OH)(C_2H_4OC_2H_4OH)$	10
Butanol	7,0
Monoestearato de glicerina	3,8
Acido oleico	1,0

cial σ de las gotas de emulsión en dos partes ($\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$): la primera, σ_1, relacionada con la zona de contacto de los grupos polares con el agua, y la segunda, σ_2, correspondiente a la zona de contacto de las cadenas hidrocarbonadas de las moléculas de sustancias tensoactivas con la fase de aceite. Estas dos magnitudes, convencionalmente, pueden identificarse con dos superficies divisorias las cuales, en la gota de emulsión, tienen, respectivamente, los radios de curvatura r_1 y r_2, con la particularidad de que la superficie exterior posee mayor área. En el caso de emulsión estabilizada por las moléculas de sustancia tensoactiva con altos valores del balance hidrófilo-lipófilo (BHL) es la superficie de contacto de los grupos polares con el agua la que resulta exterior ($r_1 > r_2$; fig. X—13, *a*); precisamente esta superficie obtiene el máximo desarrollo, poseyendo densidad más baja de energía libre $\sigma_1 < \sigma_2$, es decir, se forma emulsión directa. De modo análogo, para las emulsiones inversas estabilizadas por las moléculas de sustancias tensoactivas con el balance hidrófilo-lipófilo bajo, resulta que $\sigma_2 < \sigma_1$, $r_2 > r_1$, y el desarrollo mayor lo obtiene la superficie energéticamente baja, la de contacto de las cadenas hidrocarbonadas con la fase de aceite (véase la fig. X—13, *b*).

La tendencia de la fase más afín a la sustancia estabilizadora a transformarse en medio de dispersión se manifiesta patentemente en las emulsiones estabilizadas con polvos de dispersión fina. Esta estabilización es posible cuando la humectación selectiva del polvo está limitada, es decir, para el ángulo interfacial ϑ finito, siendo éste mayor que 0, pero menor que 180°. En este caso, los polvos poseen la capacidad de estabilizar aquella fase cuya humectación selectiva de las partículas es peor, en tanto que la fase más afín resulta intervenir como medio de dispersión. Las causas de este fenómeno llegan a ser claras si

analizamos la fig. X—14. En el caso de gotas de agua cubiertas de polvo hidrófobo, por ejemplo, de carbón, en la fase de aceite, el agua se desaloja de las capas intercaladas entre las partículas debido al carácter hidrófobo del carbón, y durante el choque las gotas de agua no pueden entrar en contacto directo. Por el contrario, un polvo hidrófilo (por ejemplo, la tiza) protege con una especie de «coraza» la fase de aceite, y no permite que las gotas de aceite entren en contacto en el medio de dispersión acuoso. Por cuanto de medida de «filia» (afinidad) del polvo con respecto a la fase exterior sirve el ángulo interfacial en las condiciones de humectación selectiva o la relación de los calores de humectación de la fase sólida dada por dos líquidos (véase el § 3 del capítulo III), estas magnitudes representan una analogía al balance hidrófilo-lipófilo de las sustancias tensoactivas.

La estabilización de las emulsiones por los polvos puede considerarse como ejemplo elemental y muy evidente de barrera mecánico-estructural en tanto factor sustancial de estabilización de las dispersiones (véase el § 5 del capítulo IX).

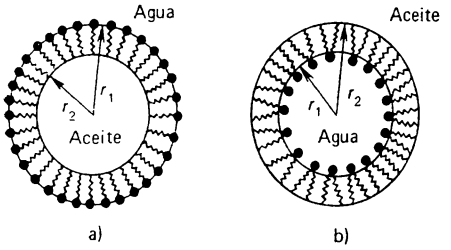


Fig. X—13. Estabilización de las emulsiones directas (*a*) e inversas (*b*) por medio de sustancias tensoactivas

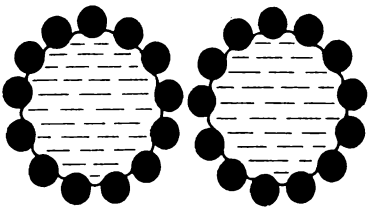


Fig. X—14. Estabilización de las emulsiones por medio de polvos

Una naturaleza similar la tiene la estabilización de la superficie de las gotas relativamente grandes de emulsión por medio de microemulsiones las cuales' como se ha señalado antes, pueden formarse durante la transferencia de las moléculas de sustancias tensoactivas a través de la superficie con el valor bajo de la tensión superficial σ (fig. X—12). Este caso de estabilización de las emulsiones fue estudiado detalladamente por A.B. Taubman y S.A. Nikítina. También las capas de adsorción de las sustancias tensoactivas, preferentemente de las macromoleculares, son capaces de crear una barrera mecánico-estructural estable en el límite de las fases de las emulsiones. Para las emulsiones directas intervienen como emulsionantes eficaces muchas sustancias macromoleculares naturales, por ejemplo, la gelatina, las proteínas, los sacáridos y sus derivados. De acuerdo con los datos de V.N. Izmáilova y col. la capa estructurada geliforme que estas sustancias engendran en la superficie de las gotas es capaz de prevenir, prácticamente por completo, la coalescencia de las gotas de emulsión. De ilustración espectacular puede servir el conocido experimento expositivo propuesto por Rebínder y Wenstrem: si sobre la superficie de una capa de mercurio se vierte una capa de 0,5 a 1 mm de espesor de una disolución de estabilizador capaz de formar una capa de adsorción estable (por ejemplo, de saponina), se logra «cortar» el mercurio con una varilla de vidrio, y este corte, a pesar de las tensiones hidrostáticas compresoras que en él existen, es capaz de mantenerse durante un lapso relativamente prolongado.

La utilización de las sustancias que, a costa de formación de una barrera mecánico-estructural, manifiestan la capacidad de estabilización extremadamente fuerte incluso de emulsiones concentradas, permite obtener muchas emul

siones técnicas empleadas, por ejemplo, en los procesos de polimerización en emulsión [14] como líquidos lubricantes enfriadores. Semejantes sustancias tensoactivas, especialmente de origen natural, encuentran amplia aplicación en la industria alimenticia, en el arte culinario, en la farmacia (estas sustancias tensoactivas se forman, por ejemplo, cuando las dextrinas y sus derivados que aparecen durante la descomposición térmica y la oxidación parcial del almidón entran en reacción con los aceites) [15].

Los procesos de **destrucción**, o ruptura, de emulsiones por su naturaleza y los mecanismos de desarrollo son próximos a los procesos de destrucción de las espumas. En las emulsiones diluidas tiene lugar la sedimentación de las gotas: hacia arriba, para menor densidad de la fase dispersa (formación de nata, característica para mayor parte de las emulsiones directas) o hacia abajo, en el caso contrario.

Para disminuir la velocidad de sedimentación es necesaria una dispersión máximamente posible de las gotas, lo que se efectúa en los aparatos de distintos diseños llamados homogeneizadores; este proceso se utiliza para retardar la separación de la grasa a partir de la leche. Debido a los valores relativamente bajos de la energía interfacial σ en las emulsiones, así como a raíz de la pequeña diferencia en las densidades de las fases, las emulsiones, por regla general, son mucho más estables que las espumas en lo que se refiere a la sedimentación.

Al proceso de sedimentación puede sobreponerse la agregación de las gotitas de emulsión, fenómeno que se denomina *floculación*; la floculación conduce al aumento del tamaño efectivo de los agregados que se sedimentan y, debido a ello, al crecimiento de la velocidad de su sedimentación. En los sistemas acuosos en los cuales un papel importante pertenece al factor electrostático de estabilización, las leyes generales de la floculación son próximas a las de la coagulación de los hidrosoles consideradas en el siguiente párrafo, y se describen por la teoría DLVO. Como han demostrado las investigaciones de los últimos años, la floculación en las emulsiones diluidas altamente dispersas puede tener carácter reversible.

La floculación es especialmente característica para las emulsiones inversas en las cuales las fuerzas de repulsión electrostática lejana son, de ordinario, pequeñas debido a los pequeños valores de la carga de las gotas. Sin embargo, también para las gotas cargadas en la emulsión inversa, si su concentración es suficiente, la repulsión electrostática puede no garantizar la estabilidad a la floculación; este fenómeno está relacionado con que debido al contenido pequeño de electrólitos en el sistema y el bajo valor de la constante dieléctrica del medio el espesor de la atmósfera iónica puede ser muy grande (micrones y decenas de micrones), lo que es conmensurable con la distancia entre las gotas. Cabe recordar que la posición de la barrera energética de interacción de las partículas determinada por el equilibrio de las fuerzas de atracción molecular y de repulsión electrostática (véase el § 4 del capítulo IX) corresponde al espesor del huelgo cercano al espesor duplicado de la atmósfera iónica; ésta es la razón de que las gotas en las emulsiones inversas suficientemente concentradas parece como si desde el principio mismo estuvieran dispuestas a distancias correspondientes a la superación de la barrera energética. La estabilidad de las emulsiones inversas a la floculación es posible con la existencia de barrera mecánico-estructural que asegura el valor suficientemente pequeño de la energía de interacción de las gotas; en este caso, la repulsión electrostática puede contribuir a la disminución de las fuerzas de atracción de las partículas. El problema de estabilización de las emulsiones inversas contra la floculación de las gotas ha adquirido en los últimos tiempos gran importancia en relación con los intentos de utilizar semejantes sistemas en forma de emulsiones acuosas combustibles que contienen hasta un

30% de agua. La introducción de agua emulsificada en la gasolina y en otros combustibles, además de su utilización más eficaz, asegura también el aumento de su índice de octano y el mejoramiento de la composición de los gases de escape durante el trabajo del motor de combustión interna.

Los procesos de **coalescencia** son más característicos para las emulsiones concentradas en las cuales éstos determinan, principalmente, el tiempo de existencia de las emulsiones hasta la estratificación de las fases. En las emulsiones altamente dispersas (diluidas y concentradas) puede transcurrir, a velocidad considerable, el aumento del tamaño medio de las gotas como consecuencia del desarrollo de los procesos de destilación isotérmica. Siendo igual el grado de dispersión, la destilación isotérmica de las gotas de emulsión se desarrolla mucho más lentamente que la de las burbujas de espuma, debido a los valores pequeños de la energía interfacial y, por consiguiente, la pequeña diferencia de los potenciales químicos de la sustancia en las gotas de distinto tamaño, así como, con frecuencia, debido también a la menor solubilidad mutua de los líquidos en comparación con la solubilidad de los gases en el líquido.

Se presta gran atención a la elaboración de los métodos de destrucción de las emulsiones (desemulsionamiento). Una tarea de particular importancia y de gran envergadura es la destrucción eficaz y económica de las emulsiones de petróleo en las cuales el contenido de agua fuertemente salina llega a 50...60%. La presencia en el petróleo de sustancias tensoactivas macromoleculares solubles en aceites, a saber, asfaltenos, porfirinas, etc., provoca la formación en la superficie de las gotas de agua de una capa de adsorción muy desarrollada: de la barrera mecánico-estructural, que asegura una alta estabilidad de la emulsión de petróleo. Al mismo tiempo, es intolerable la penetración del agua emulsificada en los aparatos de transporte y de refinación del petróleo, por cuanto las sales y el sulfuro de hidrógeno que ésta contiene provocan una rápida corrosión de los aparatos. Para destruir estas y otras emulsiones se utilizan los más diversos métodos: la introducción de agentes desemulsionantes tensoactivos capaces de desalojar el estabilizador desde la superficie de las gotas, la combinación química del estabilizador, el cambio del pH y de la composición electrolítica del medio para las emulsiones directas, la acción sobre las emulsiones de los campos eléctricos, del calor y del ultrasonido.

En los últimos años se convirtieron en objeto importante de las investigaciones multifacéticas las películas de emulsión aisladas, en particular, las de emulsiones inversas [8]. La películas de hidrocarburos en el medio acuoso estabilizadas con sustancias tensoactivas representan el modelo elemental y al mismo tiempo más cercano por su naturaleza de las membranas biológicas formadas por la mezcla de sustancias tensoactivas naturales solubles en agua y en aceites: proteínas y lípidos. En la fig. X—15 se ilustra uno de los esquemas más difundidos de estructura de biomembranas [16].

Resultados interesantes se han obtenido durante el estudio del transporte iónico a través de tales membranas [17] y de la conductibilidad eléctrica de las películas elementales de emulsiones inversas estabilizadas con sustancias tensoactivas naturales y sintéticas de distinta naturaleza. En particular, se ha esclarecido que la conductibilidad eléctrica de estas membranas se eleva bruscamente al añadir algunas sustancias tensoactivas y biológicamente activas. Por ejemplo, la introducción en el medio acuoso exterior de una membrana lipídica de cantidades ínfimas del antibiótico valinomicina conduce al aumento de la conductibilidad eléctrica de la membrana en cinco órdenes de magnitud; al mismo tiempo, la membrana llega a ser permeable para los iones potasio e hidrógeno, pero no deja pasar a través de ella los iones sodio. Una disminución brusca de la resistencia eléctrica de las membranas artificiales puede observarse

también al introducir en su composición proteínas, así como enzimas, añadiendo al sistema el substrato correspondiente. El estudio de las propiedades de estas membranas permite simular una serie de importantes procesos biológicos, por ejemplo, el paso del impulso nervioso, la formación de una célula fotosensible, etc.

Un nuevo paso en la simulación de las membranas celulares fue dado después del descubrimiento y la elaboración de los métodos de obtención de *liposomas y vesículas*: partículas coloidales sui géneris que son membranas cerradas de capas dobles o múltiples y que separan los volúmenes interior y exterior de la fase líquida. Los liposomas y las vesículas pertenecen a aquellos objetos químico-coloidales que acaparan la atención de los investigadores de una

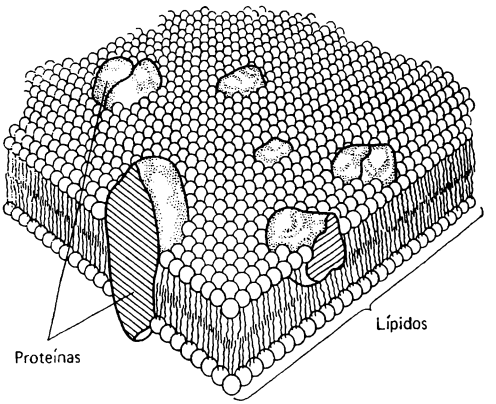


Fig. X—15. Representación esquemática de la estructura de una biomembrana

serie de campos científicos, en primer lugar, de la biología, bioquímica, medicina y farmacología. Estos sistemas permiten reproducir una serie de procesos de intercambio de las células con el medio exterior; los mismos pueden asegurar el transporte dirigido de las sustancias medicamentosas encerradas en los liposomas hacia el órgano afectado por la enfermedad, intensificando la acción selectiva de los preparados farmacológicos.

Los liposomas y las vesículas pueden obtenerse mediante diferentes procedimientos, a saber, por tratamiento con ultrasonido de una suspensión de lípido, por el método de sustitución del disolvente, por eliminación mediante la diálisis de las sustancias tensoactivas a partir de las micelas mixtas que solubilizan el lípido, y hasta recurriendo a un procedimiento tan simple como el sacudimiento de la fase acuosa en un matraz cuyas paredes están cubiertas de lípido.

En dependencia de las condiciones de obtención los liposomas tienen diferentes dimensiones y estructura. De ordinario, los liposomas se subdividen en *multilamelares* (fig. X—16, *a*) cuyas membranas constan de varias capas dobles de lípido, y en *monolamelares* (fig. X—16, *a* y 16, *c*), con la membrana de una capa doble de lípido. Los liposomas multilamelares, habitualmente, tienen el diámetro de varios micrómetros. Los liposomas monolamelares se clasifican en *microvesículas* (siendo el diámetro de las partículas de 25 a 100 nm) y en *macrovesículas* (con el diámetro de 0,2 a 2μm).

La formación de los liposomas a partir de disolución acuosa de composición compleja puede acompañarse de inclusión en éstos de componentes de la disolución. Las sustancias tenso-inactivas solubles en agua (electrólitos inorgánicos)

se incluyen de forma «pasiva» en el volumen interior de los liposomas y en el espacio entre las capas de los liposomas multilamelares (en las posiciones I en la fig. X—16, *a* y 16, *b*). El grado de su captura se determina por el volumen del medio de dispersión (disolución acuosa) inmovilizado por los liposomas. Las moléculas difílicas de sustancias tensoactivas, incluyendo también las proteínas, además de insertarse en el volumen interior, son capaces de introducirse en las capas dobles (posición II en la fig. X—16, *e*; compárese con la fig. X—15); debido a esta circunstancia puede tener lugar su concentración de los liposomas.

La capacidad de los liposomas de retener en su seno la sustancia insertada durante el transporte en el organismo depende de la permeabilidad de sus membranas respecto a la sustancia que se transporta, así como de la capacidad de las

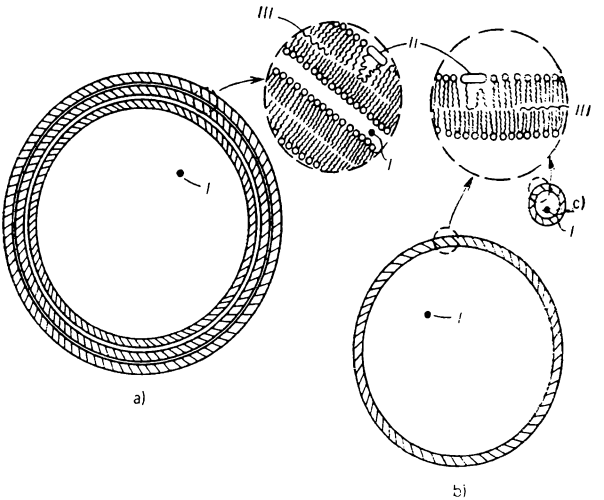


Fig. X—16. Representación esquemática de la estructura de los liposomas y de inclusión en éstos de moléculas: *I*, polares (iones); *II*, difílicas; *III*, no polares; *a*, liposoma multilamelar; *b*, macrovesícula; *c*, microvesícula; *d*, fragmento de envoltura del liposoma multilamelar; *e*, fragmento de membrana de las vesículas

membranas de conservarse durante la acción de diferentes sustancias en el organismo (por ejemplo, de los ácidos cólicos y de sus derivados en el tubo digestivo). Así, por ejemplo, las membranas de los liposomas son relativamente bien permeables para el agua (por 1 min puede transportarse una parte considerable del volumen del liposoma); ésta es la razón de que durante el cambio de la composición electrolítica del medio exterior es posible el desarrollo de los fenómenos osmóticos hasta el «shock osmótico», o sea, la ruptura de la membrana cuando el liposoma absorbe un exceso de agua.

La permeabilidad de las membranas depende del estado de fase del lípido en la capa doble: las membranas formadas por los lípidos fácilmente fusibles que contienen en las cadenas hidrocarbonadas dobles enlaces tienen una permeabilidad más alta. Esta circunstancia se aprovecha por los microorganismos para mantener en un nivel constante la permeabilidad de las membranas que determina su actividad vital cuando varía la temperatura del medio: el microorganismo reacciona a la disminución de la temperatura aumentando el contenido de lípidos no saturados en la membrana, y si la temperatura se eleva comienza a producir, preferentemente, lípidos saturados.

Uno de los problemas más importantes en la investigación de los liposomas relacionado con una serie de cuestiones cardinales de la biología teórica es el estudio de la interacción de los liposomas con las células: su adhesión a la superficie de las células, la interacción de los membranas celulares y de las de los liposomas, los mecanismos de transporte de la sustancia desde los liposomas hacia las células y las estructuras celulares. Por cuanto los propios liposomas se consideran como modelos de células, tales investigaciones no solamente pueden señalar el camino para regular la interacción de los liposomas con los diversos tipos de células de los distintos órganos, sino que abren también la posibilidad de estudiar las leyes generales de las acciones intercelulares la alteración de cuya regulación conduce, en particular, al crecimiento incontrolable de los neoplasmas tisulares.

§ 4. Suspensiones y soles

Los sistemas dispersos con la fase dispersa sólida y el medio de dispersión líquido se denominan *soles*, si la sustancia de la fase dispersa tiene el grado de dispersión coloidal, y *suspensiones*, en el caso de dispersión más gruesa y de sedimentación inestable[1]). Semejantes sistemas constituyen el objeto principal con cuyo estudio está relacionado el desarrollo de la química coloidal clásica. Incluso hoy en día el estudio de estos sistemas mantiene su actualidad. Lo expuesto se refiere, particularmente, a las suspensiones [19]: obteto de los procesos de producción tanto en la tecnología química (en la producción de abonos, catalizadores, colorantes, etc.), como en otras muchas ramas industriales (en la producción de materiales de construcción, de herramientas de carburos y con punta de diamante, en la industria cerámica, en la industria alimenticia, etc.). En muchas ocasiones, la obtención de materiales con las propiedades necesarias incluye como procesos tecnológicos la formación (por vía de dispersión o de condensación) de partículas de la fase dispersa y su coagulación en el medio de dispersión líquido. Por otra parte, la coagulación y la precipitación de las suspensiones representa una de las etapas de los procesos de depuración del agua; esto se refiere no sólo a las suspensiones nocivas desperdicios de la vida cotidiana o a los residuos de diferentes procesos tecnológicos, sino también a los soles especialmente obtenidos de hidróxidos de metales que se introducen en el agua para captar las impurezas de sustancias tensoactivas y de iones de metales pesados. Los métodos de gobierno de estos procesos se basan en la aplicación a los sistemas concretos de las leyes generales de formación y destrucción de los sistemas dispersos en combinación con el estudio de sus propiedades específicas, en particular, de la capacidad para formar estructuras dispersas espaciales con propiedades mecánicas características (véase el capítulo XI). Estos fenómenos químico-coloidales constituyen la base de muchos procesos geológicos; a éstos pertenece, por ejemplo, la formación de la capa edáfica que sirvió de fundamento para el desarrollo de la vida en la superficie de la Tierra.

La naturaleza de la estabilidad de agregación de los sistemas dispersos con partículas de fase dispersa sólida y el medio de dispersión líquido viene determinada —a la par del carácter de estas fases— también por el grado de dispersión y la concentración de las partículas. La estabilidad de los hidrosoles para la pequeña concentración de los electrólitos en el sistema está relacionada, habitualmente, con la manifestación de la componente electrostática de la presión de acuñamiento (véase el capítulo IX) debida al solapado de las partes difusas de las dobles capas eléctricas. La aplicación del análisis —efectuado en el § 4

[1]) Suspensiones muy concentradas llevan el nombre de pastas.

del capítulo IX— de la relación entre la repulsión electrostática y la atracción molecular a la descripción cuantitativa de la estabilidad de los soles hidrófobos y de la influencia de los electrólitos sobre su estabilidad, se llevará a cabo en el párrafo siguiente.

Al mismo tiempo, como se ha señalado en el § 1 del capítulo IX, la estabilidad de agregación de los soles puede tener también naturaleza termodinámica. El sistema disperso —el sol— manifiesta la estabilidad termodinámica si la profundidad del mínimo de potencial característica para las partículas del sistema disperso dado y condicionado, al fin de cuentas, por la propiedad del límite interfacial de separación, resulta menor que la ganancia de energía libre del sistema a costa de incorporación de las partículas al movimiento térmico (véanse las expresiones (IX—4a) y (IX—21a).

E.A. Amélina y col., en la cátedra de química coloidal de la Universidad Estatal de Moscú realizaron mediciones directas en diferentes medios líquidos de las fuerzas de adhesión F_1 de las partículas individuales con superficie parafinoidea (bolitas de vidrio metiladas, con la superficie fundida y con el radio $r_1 \approx 10^{-3}$ m), determinaron a base de estos experimentos la profundidad del mínimo de potencial primario y compararon los resultados obtenidos con los datos acerca de la estabilidad (por las mediciones ópticas de la turbidez τ) de las dispersiones correspondientes: soles del «aerosil»[1]) metilado con las dimensiones de las partículas $r_2 \approx 10^{-8}$ m [20].

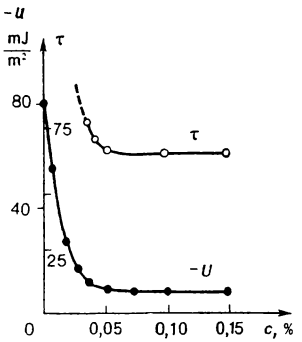


Fig. X—17. Variación de la energía libre específica de interacción $(-U)$ de dos partículas individuales de vidrio metilado y de la turbidez (τ) de las dispersiones del aerosil metilado en función de la concentración de la disolución acuosa de sustancias tensoactivas [20]

En el § 2 del capítulo IX se ha demostrado de qué modo, partiendo de las mediciones de las fuerzas de adhesión de las partículas grandes (de radio r_1), es posible evaluar la energía de interacción $u_k = F_1 h_0 r_2 / r_1$ en el mínimo de potencial primario, es decir, cuando $h_0 \approx b \approx$ varios angström, para las partículas de radio pequeño r_2, así como la magnitud de la energía específica (por 1 m² de superficies plano-paralelas) de interacción $U(h_0)$.

Algunos resultados de las evaluaciones de u_k para las partículas de radio $r_2 \approx 10^{-8}$m se representan en la tabla 8. En dependencia de la naturaleza del medio de dispersión la profundidad del mínimo de potencial primario varía en un diapasón muy amplio de valores: desde $\sim$ 100 kT para un sistema inestable típicamente liófobo (partículas metiladas en el agua y en el etilenglicol) hasta fracciones de kT (partículas metiladas en el alcohol propílico y en el heptano), lo que corresponde a los sistemas seudoliófilos termodinámicamente estables. De conformidad con la condición de estabilidad termodinámica de los sistemas dispersos a la coagulación formulada en el § 2 del capítulo IX (relación IX—21), la transición desde la coagulación hacia la peptización para los soles que contienen partículas con el radio $r_2 \approx 10^{-8}$ m (para su concentración moderada) tiene lugar para los valores de $-U(h_0) \leqslant U_c \approx \dfrac{\beta^* kT}{\frac{1}{2} Z\pi r h_0}$, que constituyen varias unidades (hasta 10) de mJ/m².

En la fig. X—17 se comparan los valores de $-U(h_0)$ obtenidos en los experimentos con las partículas individuales y los resultados de la medición de la turbidez τ de los soles de «aerosil» metilado en las disoluciones acuosas de sustancias tensoactivas aniónicas: sulfonato de sodio C_{10-16} (recordemos que los valores de $-U$ no dependen de las dimensiones de las partículas y para h_0 prefijado sólo se determinan por sus propiedades superficiales; véase la expresión (IX—12)). Se advierte que el aumento de la turbidez correspondiente a la coagulación notable del sol se observa en la región de los valores de $-U(h_0) \geqslant 10$ mJ/m². La di

[1]) «Aerosil» es SiO_2 amorfo, altamente disperso con una superficie específica de 1' a 380 m²/g. (*N. del T.*).

Tabla 8

Comparación de la energía libre específica de interacción $-U(h_0)$ de las superficies metiladas, de la energía de interacción de las partículas coloidales u_k en el mínimo de potencial primario y de la estabilidad de los soles del "aerosil" metilado a la coagulación [20]

	Medio	Experimento $-U(h_0)$, mJ/m²	u_k, unid. de kT $T \approx 300$ K $r_2 \approx 10^{-8}$ m, $h_0 \approx 2$ Å	
1.	Agua	80	120	Coagulación
2.	Etilenglicol	32	45	
3.	Disolución acuosa de alquilsulfonatos de sodio C=0,05% en masa	10	15	Coagulación ⇄ peptización
4.	Disolución acuosa de alcohol propílico C=35% en masa	6	9	
5.	Alcohol propílico	0,2	0,3	Estabilidad
6.	*n*-Heptano	$\leqslant 0,02$	$\leqslant 0,03$	

minución de la energía de interacción de semejantes partículas no polares en el medio acuoso bajo la influencia de sustancias tensoactivas viene condicionada por la reducción de la tensión interfacial en el límite de separación partícula—medio, como demuestra, por ejemplo, el cálculo de $\Delta\sigma$ por las mediciones de la adsorción de las sustancias tensoactivas. De este modo obtiene fundamento experimental el criterio —analizado antes— de estabilidad termodinámica del sistema a la coagulación.

La protección máximamente eficiente de un sistema, sobre todo de un sistema concentrado, contra el desarrollo de los procesos de coagulación, incluyendo los casos de introducción de electrólitos, se asegura debido a la aplicación de sustancias tensoactivas: de sustancias tensoactivas con bajo peso molecular que forman micelas y de los llamados «coloides protectores» que son macromoleculares. La adsorción de estos estabilizadores altamente eficaces da lugar a la creación en la superficie de las partículas de una barrera mecánica estructural que previene, por completo, la coagulación de las partículas y la aparición entre éstas de contacto directo cuyo desarrollo puede provocar el cambio irreversible de las propiedades de los sistemas. Al igual que en el caso de las emulsiones el papel perteneciente a la barrera mecánico-estructural es particularmente grande durante la estabilización de los sistemas «inversos», o sea, de las suspensiones y de los soles de sustancias polares en los medios no polares en los cuales, por regla general, la repulsión electrostática no es sustancial. La prevención total de la adhesión de las partículas debido a la formación de una capa protectora de sustancias tensoactivas puede tener lugar no solamente en soles diluidos, sino también en pastas concentradas; en este último caso, la sustancia tensoactiva sirve de *agente plastificante* que asegura la fácil movilidad del sistema (véase el siguiente capítulo). La elección de sustancias tensoactivas para la estabilización de las suspensiones y los soles de diferentes clases es parecida

a la elección de dichas sustancias con el fin de estabilizar emulsiones directas e inversas; se debe tratar de sustancias tensoactivas pertenecientes a los grupos tercero y cuarto según la clasificación de Rebínder (véase el § 3 del capítulo II), con altos valores del balance hidrófilo-lipófilo (BHL) para la estabilización de las suspensiones y los soles en los medios polares, y sus valores bajos (sustancias tensoactivas solubles en aceites) en los medios no polares.

La coagulación de los soles diluidos, si su estabilización no es lo suficientemente eficaz (o si se introducen electrólitos en el sistema estabilizado tan sólo a costa del factor electrostático de estabilidad), conduce, habitualmente, cuando se trata de partículas isométricas, a la aparición de agregados individuales. Como resultado, el sistema pierde su estabilidad de sedimentación y se forma un **precipitado** más o menos «friable». Por el contrario, en los sistemas con partículas marcadamente anisométricas y en los sistemas concentrados la coagulación puede provocar la formación de una **malla espacial** de partículas de la fase dispersa sin que se pierda la estabilidad de sedimentación el sistema pasa del estado disperso libre, sol, al disperso ligado, gel (véase el capítulo siguiente).

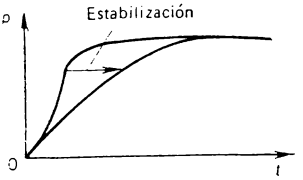


Fig. X—18. Influencia de la coagulación sobre la forma de las curvas de sedimentación

La introducción de sustancias tensoactivas puede llevar no sólo al aumento, sino también a la disminución de la estabilidad del sistema a la coagulación. Este hecho es especialmente característico para algunas sustancias tensoactivas macromoleculares llamadas *floculantes* que se utilizan para aumentar la velocidad de sedimentación de las suspensiones y los soles de distinta naturaleza, fijar los suelos, dirigir la formación de estructuras de los suelos, etc. Los floculantes, al igual que los agentes de flotación examinados en el capítulo II, de ordinario, se someten a quimiosorción con sus grupos polares en la superficie de las partículas en el medio acuoso, hidrofobizando estas partículas y, con ello, disminuyendo la estabilidad del sistema. Las moléculas de los floculantes macromoleculares pueden, además, fijarse simultáneamente, en dos partículas formando puentes entre las mismas.

En las suspensiones, los procesos de coagulación pueden manifestarse tanto en el curso de la sedimentación de la fase dispersa, como en el precipitado formado. La coagulación durante el proceso de sedimentación implica la desviación de la forma de la curva de acumulación del precipitado respecto a la observada ordinariamente para los sistemas agregativamente estables: si la coagulación viene acompañada de aumento de las dimensiones y de la velocidad de sedimentación de los agregados, en las curvas de acumulación del precipitado puede aparecer el punto de inflexión (fig. X—18). La comparación de las curvas de acumulación de los precipitados en un sistema agregativamente inestable y en otro sistema análogo después de la estabilización eficaz de las partículas por introducción de sustancias tensoactivas da la posibilidad de estudiar los procesos de coagulación en tales sistemas.

Otra manifestación de la coagulación durante la precipitación de la suspensión es el aumento del volumen del precipitado: la formación, debido a la coagulación, de precipitados relativamente friables de agregados de partículas conduce al aumento del volumen del precipitado en comparación con el precipitado en un sistema con estabilidad de agregación donde las partículas son capaces de desplazarse libremente unas respecto a otras formando el empaquetamiento próximo al más compacto. En el último caso, la distancia entre las partí-

culas y el número de coordinación (número de partículas vecinas) en el precipitado de tal sistema de dispersión gruesa —que se encuentra sedimentándose, pero está estabilizado hasta el límite— se determina por la relación entre la fuerza de gravedad, la atracción intermolecular de las partículas y la componente positiva de la presión de acuñamiento condicionada por la capa de adsorción de las moléculas de sustancia tensoactiva.

§ 5. Coagulación de los soles hidrófobos mediante los electrólitos

Hace mucho tiempo se ha advertido la propensión de los hidrosoles a la destrucción (coagulación) bajo la acción de pequeñas adiciones de electrólitos, sirviendo de objeto de un gran número de investigaciones detalladas experimentales y teóricas.

Se ha descubierto que la acción coagulante de los electrólitos viene determinada, en primer término, por la magnitud de la carga de aquellos iones cuyo signo es opuesto al de la carga de las partículas coloidales, es decir, coincide

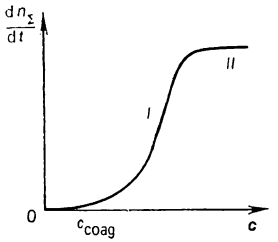


Fig. X—19. Variación de la velocidad de coagulación dn_Σ/dt en función de la concentración del electrólito

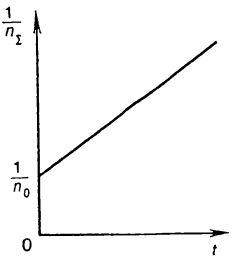


Fig. X—20. Cinética de coagulación rápida según Smoluchowski

con el signo del ion contrario: la acción coagulante incrementa bruscamente con el aumento de la carga del ion coagulante. A medida que crece la concentración del electrólito la coagulación notable se manifiesta tan sólo por encima de cierta concentración crítica c_k que recibió el nombre de *umbral de coagulación*. La relación entre los umbrales de coagulación de los iones contrarios con una, dos y tres cargas es igual, aproximadamente, a 1 : 0,016 : 0,0015; respectivamente, las magnitudes inversas que recibieron el nombre de capacidad coagulante forman la serie de números 1 : 60 : 700, proporcionales, con aproximación, al sexto grado de valencia del ion coagulante (*regla de Schulze—Hardy*). Se ha notado que cerca del umbral de coagulación el valor absoluto del potencial zeta (potencial ζ), independientemente del signo de la carga de las partículas coloidales resulta rebajado hasta 30 mV, aproximadamente (con mayor exactitud, se encuentra dentro de los límites desde 25 hasta 50 mV). Las investigaciones minuciosas de la acción coagulante de distintos electrólitos con igual tipo de valencia han demostrado que éstos forman series liótropas próximas a las que se determinan por la participación en el intercambio iónico y por la influencia de los electrólitos sobre el potencial electrocinético (potencial zeta) (véase el § 6 del capítulo VII).

Cuando la concentración del electrólito sigue creciendo por encima del umbral de coagulación, la velocidad de coagulación al principio incrementa (fig. X—19, tramo I): ésta es la zona de «coagulación lenta» (véase el § 6 del

capítulo IX), después deja de depender de la concentración del electrólito (zona de «coagulación rápida»; véase la fig. X—19, tramo II). De conformidad con la teoría de Smoluchowski, esta dependencia entre la velocidad de coagulación y la concentración del electrólito debe estar relacionada con el aumento de la proporción de las colisiones eficaces de las partículas a medida de su desestabilización.

El estudio experimental de la cinética de la coagulación demuestra que para los valores pequeños del potencial zeta se observa con frecuencia la dependencia lineal de la concentración inversa de los agregados de las partículas $1/n_\Sigma$ respecto al tiempo (fig. X—20). Al mismo tiempo, lejos de la zona de coagulación rápida (para pequeñas concentraciones del electrólito) se observan desviaciones respecto a la cinética —presagiada por la teoría de Smoluchowski— del proceso de coagulación que se retarda en la etapa tardía; este fenómeno, según las ideas de G.A. Martínov, se puede explicar por el establecimiento de equilibrio entre los procesos de coagulación y de peptización.

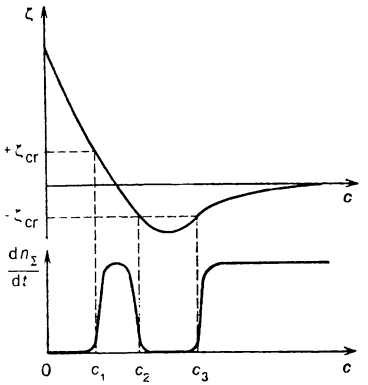


Fig. X—21. Variación del potencial zeta y de la velocidad de coagulación dn_Σ/dt de las partículas en función de la concentración del electrólito

Para los electrólitos capaces de recargar la superficie de las partículas de la fase dispersa la coagulación sólo se observa a las concentraciones del electrólito a las cuales corresponden los valores lo suficientemente bajos del potencial zeta. A medida que aumenta la concentración del electrólito tiene lugar la disminución del potencial zeta, y cuando su valor llega a ser más bajo que ζ_{cr} comienza la coagulación del sol. A ello corresponde el **primer umbral de coagulación**, el punto c_1 en las curvas de la fig. X—21. El subsiguiente crecimiento de la concentración del electrólito conduce a la caída del potencial electrocinético hasta cero y, luego, a la recarga de la superficie provocada por la variación del signo del potencial φ_0 o del potencial φ_d, en dependencia de la naturaleza del electrólito (véase el § 6 del capítulo VII). El valor absoluto del potencial zeta vuelve a aumentar, y cuando éste supere la magnitud crítica puede comenzar la peptización del sol (punto c_2 en la fig. X—21).

Durante la introducción rápida de electrólito en el sol inicial en una cantidad suficiente para la recarga de la superficie la coagulación, en general, no se desarrolla. Esta circunstancia provoca la aparición de la **segunda zona de estabilidad del sol**. Un aumento todavía mayor del contenido de electrólito en el medio de dispersión da lugar a la compresión de las partes difusas de las dobles capas eléctricas, lo cual, de nuevo, disminuye el valor del potencial electrocinético y, al mismo tiempo, lleva a la disminución de la estabilidad del sol; aparece el **segundo umbral de coagulación** (punto c_3 en la fig. X—21) y la segunda zona de coagulación con la región nítidamente manifiesta de coagulación rápida. El segundo umbral de coagulación supera considerablemente el valor vaticinado por la regla de Schutlze—Hardy; durante las primeras investigaciones de este fenómeno la zona inicial de coagulación pasó inadvertida, ésta es la razón de que el fenómeno en cuestión recibió el nombre de «series incorrectas».

La moderna teoría cuantitativa de la acción coagulante de los electrólitos

está desarrollada por B.V. Deriaguin con participación de L.D. Landau (en 1935—1941) y, más tarde, independientemente, en los trabajos de los físico-químicos holandeses E. Verwey y J. Overbeek [22, 23]. La teoría DLVO se basa en la comparación de las interacciones moleculares de las partículas de la fase dispersa en el medio de dispersión, de la interacción electrostática de las capas iónicas difusas y (en la variante más simple de la teoría, de modo cualitativo) del movimiento browniano térmico de las partículas de la fase dispersa. Esta teoría generalizó y desarrolló, sobre un riguroso fundamento cuantitativo, las ideas acerca de la llamada estabilidad electrostática de los soles que fueron utilizados en los trabajos de Müller, Rabinóvich y Karguin.

La adición del electrólito al sistema conduce a la compresión de la doble capa eléctrica y, respectivamente, al estrechamiento del campo de acción de las fuerzas de repulsión electrostática. Debido a ello, incrementa el papel de la atracción intermolecular y la influencia desestabilizadora del movimiento browniano de las partículas. Como resultado, la introducción del electrólito provoca la pérdida por el sistema de la estabilidad de agregación; la caída de la estabilidad se expresa tanto más marcadamente, cuanto más fuerte es la compresión de las dobles capas eléctricas, es decir, cuanto más alta es la concentración del electrólito.

El esquema elemental del análisis cuantitativo de la acción coagulante de los electrólitos puede basarse en las expresiones aproximadas (IX—30) y (IX—31) que describen las variaciones de las componentes molecular y electrostática de la energía de interacción y de la presión de acuñamiento entre las partículas de la fase dispersa en función del espesor del huelgo h (por unidad de área en un huelgo plano-paralelo, o, en una variante más estricta, entre dos partículas esféricas). Como se ha señalado en el capítulo anterior, estas funciones (teniendo en cuenta la repulsión de Born) tienen tres extremos: mínimos en las distancias grandes y en las más pequeñas entre las partículas, y un máximo, para las distancias medias próximas a $2/\varkappa$ (fig. IX—9).

Para las partículas esféricas la profundidad del mínimo lejano puede evaluarse con la ayuda de la relación (IX—16*b*). Para los sistemas altamente dispersos, si el radio de las partículas es de cerca de 10^{-8} m, el espesor del huelgo también del orden de 10^{-8} m y la constante de Hamaker $A^* \approx 10^{-20}$ J, estas evaluaciones ofrecen valores del orden de 10^{-21} J, lo que es mucho menor que la energía del movimiento térmico; respectivamente, para tales sistemas tan sólo una parte insignificante de las partículas puede encontrarse en el mínimo lejano. Sin embargo, para los sistemas de dispersión gruesa la profundidad del mínimo lejano puede resultar lo suficientemente grande como para asegurar la ventaja termodinámica de agregación de las partículas.

Al mismo tiempo, estando fuertemente desarrollada la parte difusa de la doble capa eléctrica, el máximo puede ser lo suficientemente grande en comparación con kT, y la barrera energética $\Delta\mathcal{F}_{\text{máx}}$ resulta insuperable, en la práctica. El aumento de la concentración del electrólito da lugar a la disminución paulatina y, luego, a la desaparición de la barrera energética. Con el fin de hacer uso de la solución para las superficies plano-paralelas introduzcamos cierta área eficaz S_{ef}. Como condición crítica de pérdida por el sistema de la estabilidad de agregación se puede considerar $\Delta\mathcal{F}_{\text{máx}}S_{\text{ef}} \leqslant$ varios kT. La condición de pérdida total de estabilidad se identifica con la desaparición de la barrera: $\Delta\mathcal{F}_{\text{máx}}S_{\text{ef}} = 0$. Esto significa que $\Delta\mathcal{F}_{\text{pel}} = 0$ y $d(\Delta\mathcal{F}_{\text{pel}})/dh = 0$, es decir, el punto del máximo se encuentra en el eje h (véase la fig. X—22). De aquí se infiere que

$$64n_c\gamma^2 kTe^{-\varkappa_c h_c} = \frac{A^*}{6\pi h_c^3} \qquad \text{(X—13)}$$

y

$$\frac{64n_c\gamma^2 kTe^{-\varkappa_c h_c}}{\varkappa_c} = \frac{A^*}{12\pi h_c^2}. \qquad (X—14)$$

Al dividir la primera expresión por la segunda, hallamos

$$\varkappa_c = 2/h_c, \qquad (X—15)$$

donde el subíndice c se refiere a las condiciones críticas de desaparición de la barrera energética. Al sustituir el valor hallado de h_c en una de las expresiones (X—13) o (X—14), obtenemos

$$64n_c\gamma^2\, kTe^{-2} = A^*\varkappa_c^3/48\pi.$$

Elevando esta igualdad al cuadrado y teniendo en cuenta que $\varkappa_c^2 = \frac{2z^2e^2n_c}{\varepsilon\varepsilon_0 kT}$, obtenemos la expresión para la concentración crítica del electrólito que corresponde a la desaparición de la barrera energética:

$$n_c = k_1 \frac{(\varepsilon\varepsilon_0)^3 (kT)^5 \gamma^4}{(A^*)^2 z^6 e^6}, \qquad (X—16)$$

donde $k_1 \approx 2\cdot 10^5$. Ésta es la principal relación cuantitativa de la teoría de la coagulación de los soles hidrófobos por los electrólitos (teoría DLVO); esta relación establece el vínculo entre las propiedades del sistema, la carga de los iones contrarios y la magnitud n_c la cual puede ser identificada con el umbral de coagulación o, más exactamente, con la concentración del electrólito correspondiente a la transición desde la zona de coagulación lenta hacia la zona de coagulación rápida.

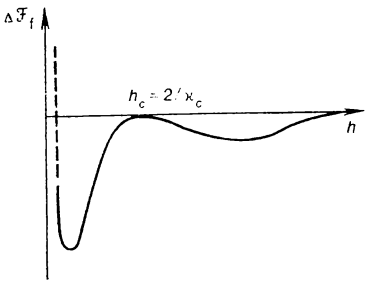


Fig. X—22. Condición de la pérdida total de estabilidad para la concentración del electrólito $n = n_c$

Para las **partículas fuertemente cargadas** de la fase dispersa $\gamma \approx 1$, y la concentración crítica del electrólito n_c es inversamente proporcional a la carga del ion contrario en sexta potencia (la «regla de z^{-6}»). En este caso, la coagulación está relacionada con la compresión de las partes difusas de la doble capa a costa de la introducción de una alta concentración del electrólito («coagulación de concentración»). Las magnitudes inversas a n_c (capacidades coagulantes) para los electrólitos con los iones contrarios de una, dos y tres cargas forman en este caso la serie 1 : 64 : 729 que concuerda bien con la ya antes mencionada regla de Schulze—Hardy.

En otro caso extremo, para las **partículas coloidales débilmente cargadas** la magnitud γ, como se ha señalado en el § 2 del capítulo VII, es igual, aproximadamente a $\frac{ze\varphi_0}{4kT}$. Aquí, se debe tener presente que el valor crítico de la concentración del electrólito depende en menor grado de la magnitud de la carg de los iones contrarios, precisamente, de acuerdo con la relación obtenida pc Deriaguin:

$$n_c = k_2 \frac{(\varepsilon\varepsilon_0)^3 (kT)\, \varphi_0^4}{(A^*)^2 z^2 e^2}, \text{ donde } k_2 \approx 800 \qquad (X—16$$

Esta situación surge cuando el electrólito introducido es capaz de provocar la recarga de la superficie de la particula y, a una concentración determinada, neutraliza su carga disminuyendo el potencial φ_0 o φ_d («coagulación de neutralización»). Esto corresponde a las ideas más tempranas de Freundlich acerca del papel determinante de la adsorción de los iones en la disminución del potencial electrocinético y el comienzo de la coagulación.

Sustituyendo $\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{2z^2e^2n_c}$ por $1/\varkappa_c^2$ y extrayendo la raíz cuadrada, la expresión (X—16a) puede reducirse a la forma:

$$\frac{\varepsilon\varepsilon_0\varphi_0^2}{A^*\varkappa_c} \approx k_3, \text{ donde } k_3 \approx 0{,}024. \qquad \text{(X—17)}$$

Para pequeños valores del potencial φ_0 y las concentraciones no altas del electrólito características para la coagulación de neutralización las magnitudes de los potenciales φ_0, φ_d y ζ son próximas (véase el § 6 del capítulo VII); por esta razón la relación (X—17) se puede también anotar en la forma

$$\frac{\varepsilon\varepsilon_0\zeta^2}{A^*\varkappa_c} \approx k_3, \qquad \text{(X—17a)}$$

que corresponde al criterio de coagulación establecido empíricamente por Eilers y Korff. La deducción teórica de la condición criterial (X—17a) reproducida aquí fue hecha por primera vez por Deriaguin. La magnitud $\varepsilon\varepsilon_0\zeta^2/\varkappa_c$ que entra en el criterio de Deriaguin—Eilers—Korff describe la energía electrostática de repulsión de las capas difusas de los iones, y la constante de Hamaker A*, la energía de atracción. La relación de estas dos energías características de interacción determina, de este modo, la estabilidad del sistema en la situación analizada; en este caso, por lo visto, a la coagulación le corresponde el predominio de la energía de interacción molecular sobre la energía de repulsión electrostática. Es interesante que para muchos sistemas se observe tanto la regla de z^{-6}, como el criterio de Deriaguin—Eilers—Korff.

El análisis de las dependencias, mencionadas antes (véase la fig. X—19), entre la velocidad de coagulación y la concentración del electrólito en el medio de dispersión debe tener en cuenta el factor de retardo de la coagulación en función de la concentración (véase el § 6 del capítulo IX). El examen teórico aproximado [24] demuestra que en la región de concentraciones pequeñas del electrólito debe observarse la caída lineal del logaritmo del factor de retardo de la coagulación en dependencia del logaritmo de la concentración del electrólito; en la región de coagulación rápida el factor de retardo de la coagulación se convierte en constante. Esta predicción de la teoría DLVO corresponde a los datos experimentales.

De este modo, la teoría DLVO explicó todas las regularidades principales de la coagulación de los hidrosoles por los electrólitos, unificando sobre una base cuantitativa común las ideas existentes anteriormente (cualitativas, por excelencia) que se referían a diferentes casos particulares y que, con frecuencia, parecían contradictorias. En los últimos años se han esbozado también los caminos para el ulterior desenvolvimiento de esta teoría [21] relacionados con los conceptos expuestos en el párrafo anterior acerca de la posibilidad de desarrollo de la agregación reversible de las partículas. En efecto, cuando las distancias entre las partículas son muy pequeñas, además de las fuerzas de atracción intermolecular, de repulsión electrostática, etc. que reflejan la «acción de largo alcance» de las partículas, es necesario tomar en consideración también otros factores que se ponen de manifiesto durante el contacto directo de las partículas. Entre éstos se pueden contar, por ejemplo, la estructuración sui géneris cerca de la superficie sólida de las envolturas de hidratos y, en particular, las fuerzas

de elasticidad que condicionan la repulsión de Born de los átomos superficiales en el punto de contacto de las partículas o la repulsión, en la zona de contacto, de las moléculas de sustancias tensoactivas adsorbidas en la superficie de las partículas. Esto significa que el pozo de potencial próximo, siendo más o menos profundo, queda finito.

El cálculo riguroso de la forma de este pozo de potencial próximo está relacionado con dificultades considerables. En particular, se complica en gran medida la integración de las ecuaciones de Poisson—Boltzmann en las distancias tan pequeñas donde las propiedades del medio de dispersión (como se ha señalado en el capítulo VII) se diferencian sustancialmente de las de volumen. Sin embargo, es evidente que en la profundidad de este pozo deben ejercer influencia las dimensiones de las partículas y su carga; cuanto mayores sean las dimensiones de las partículas y menor su carga, tanto mayor será la profundidad del pozo de potencial próximo.

Como se ha demostrado en el § 1 del capítulo IX (véase la expresión IX—4a), si la profundidad del pozo de potencial próximo es menor que varios kT, entonces, incluso con la barrera de potencial baja, la coagulación (agregación de dos partículas) resulta termodinámicamente desventajosa, y la estabilidad del sistema inicial respecto al proceso de coagulación tendrá carácter termodinámico. Tal posibilidad la indican los procesos de peptización de los precipitados coagulados durante el lavado del exceso de electrólito por cuya acción se realizó la coagulación, o durante la introducción de iones estabilizadores del sol que se adsorben específicamente.

También son posibles los casos en que la coagulación de dos partículas no es ventajosa desde el punto de vista termodinámico debido a la pequeña profundidad del pozo de potencial, en tanto que la formación de un agregado grande —en el cual cada partícula está conectada con varias otras y la profundidad total del pozo efectivo resulta grande— llega a ser un proceso termodinámicamente ventajoso. El análisis teórico de este proceso de coagulación, hablando en general, puede utilizar el enfoque semejante a los métodos de la teoría de la formación de las nuevas fases (Martínov, Muller); por lo demás, las evaluaciones numéricas demuestran que las dimensiones de los «gérmenes críticos» de la coagulación son, de ordinario, muy pequeñas.

En dependencia de la magnitud de la constante eficaz de Hamaker A^* (es decir, al fin de cuentas, en dependencia del valor de la energía superficial interfacial σ) y de las dimensiones de las partículas de la fase dispersa se pueden realizar los siguientes casos:

1. Para altos valores de σ y A^*, dimensiones no muy grandes de las partículas y potenciales altos en la superficie la coagulación está relacionada con la superación de la barrera de potencial; el pozo próximo existe y su profundidad es bastante grande, de modo que para todas las concentraciones del electrólito la peptización es imposible. Cuando las dimensiones de las partículas (particularmente de las anisométricas) son grandes es posible la coagulación reversible en el mínimo secundario: en el pozo de potencial lejano.

2. Para σ y A^* más bajos y para la barrera de potencial alta el aumento de la concentración del electrólito conduce, al principio, a la aparición del pozo de potencial (con el valor negativo de la energía de interacción de las partículas en éste), y más tarde ya tiene lugar la disminución lo suficientemente grande de la barrera de potencial. La coagulación de semejantes sistemas se describe con máxima plenitud por la teoría clásica DLVO; al mismo tiempo éstos son capaces de realizar la peptización.

3. Para σ y A^* más bajos aún y los potenciales pequeños de la superficie la barrera no es alta, y la coagulación reviste carácter de equilibrio, de modo que a cada concentración del electrólito le corresponde su relación entre la cantidad de partículas coaguladas y no coaguladas. Es posible que las desviaciones de la cinética de la coagulación respecto a la ecuación de Smoluchowski guarden relación con la manifestación de esta coagulación «de equilibrio».

4. Para σ y A^* muy bajos la profundidad del pozo de potencial pude ser pequeña incluso en el caso de partículas no cargadas, y la coagulación se hace termodinámicamente desventajosa (sistemas seudoliófilos) (véase el texto en gallarda en las págs. 320—321).

5. Finalmente, para los valores de σ inferiores a σ_c se forman sistemas coloidales liófilos verdaderos.

Se sobreentiende que las diferentes situaciones pueden entrelazarse recíprocamente y superponerse; no siempre es posible referir tal o cual sistema concreto a uno de los tipos enumerados. Está claro que semejante diversidad de los procesos en los sistemas dispersos requiere un estudio minucioso de sus propiedades y de las leyes generales de su destrucción.

Como se ha subrayado ya reiteradas veces, la energía de interacción de las partículas de la fase dispersa depende de sus dimensiones. Como consecuencia, para las partículas grandes y, especialmente, para las anisométricas orientadas unas respecto a otras, algún valor lo adquiere el mínimo energético lejano cuya profundidad puede resultar lo suficientemente grande en comparación con kT. Para tales sistemas en una serie de casos se pone de manifiesto una transición sui géneris «físico-coloidal» desde un sistema disperso libre (para concentraciones bajas de la fase dispersa) hacia estructuras cristaloides integradas por partículas coloidales y en equilibrio con respecto a la «disolución coloidal» de las partículas aisladas. Semejantes estructuras (estructuras periódicas, *tactoides*) se observan en algunos sistemas biológicos (el virus del mosaico del tabaco), en los soles de V_2O_5 y en los látex. Estos sistemas se han estudiado detalladamente por I. F. Efrémov [25].

Son sumamente peculiares las leyes generales de los procesos de agregación en los sistemas que contienen simultáneamente suspensiones de diferentes sustancias. En este caso, junto con los procesos —examinados antes— de coagulación de partículas homogéneas puede observarse la *heterocoagulación*, o sea, la adhesión de partículas de distinta naturaleza. En estas circunstancias, a veces, tiene lugar el «intercambio de papeles» entre las componentes molecular y electrostática de la presión de acuñamiento. En efecto (como se ha señalado en el § 2 del capítulo IX), para las películas no simétricas (en el caso dado se trata de capas intercaladas de líquido que separan las partículas heterogéneas) la componente molecular de la presión de acuñamiento puede tener signo positivo ($A^* < 0$): la capa intercalada del medio se arrastra por las fuerzas al huelgo entre las partículas. Este fenómeno tiene la misma naturaleza que la aparición, mencionada en el § 2 del capítulo I, del ángulo diedro nulo durante el contacto de la fase líquida con el borde de los granos (en el caso considerado, que separa los materiales heterogéneos), cuando las energías superficiales de las fases están relacionadas por la condición de Gibbs—Smith (III—29).

Por el contrario, si las cargas de las superficies de las partículas heterogéneas poseen signos opuestos, la componente electrostática de la presión de acuñamiento es negativa: las partículas con cargas de signo opuesto se atraen unas a otras, con la particularidad de que esta atracción se manifiesta tanto más fuertemente cuanto mayor es la carga eficaz de la partícula, es decir, cuanto más están desarrolladas las capas difusas de los iones contrarios. El análisis teórico efectuado por Deriaguin demostró que la heterocoagulación debe manifestarse preferentemente para las concentraciones bajas del electrólito en el medio de dispersión, mientras que cuando el contenido de electrólito en el sistema es alto las partículas heterogéneas pueden mostrarse estables a la aglutinación (pero en este caso aparece la coagulación de las partículas homogéneas). Estas ideas fueron confirmadas por Yu. M. Chernoberezhski en los experimentos realizados sobre una mezcla de soles de oro y de hidróxido de hierro. Como se ha señalado en el párrafo anterior, la heterocoagulación (coagulación mutua) de los soles heterogéneos constituye la base del proceso de formación de suelos; con su desarrollo están relacionados también los procesos de depuración del agua.

§ 6. Acción detergente. Microcapsulación

Citemos dos ejemplos brillantes de utilización de las sustancias tensoactivas para la estabilización de sistemas dispersos complejos de distinta naturaleza: como **detergentes** y para la **microcapsulación** de diversas sustancias, o sea, su recubrimiento con una capa fina de revestimiento protector impermeable (o limitadamente permeable).

El lavado de diferentes impurezas —sólidas y líquidas, macromoleculares y con bajo peso molecular— es un proceso difundido con extraordinaria amplitud no solamente en la vida cotidiana, sino también en la técnica moderna: para limpiar diferentes superficies antes de su subsiguiente tratamiento y la aplicación de recubrimientos protectores, para lavar, eliminando aceite y suciedad, los motores y carrocerías de automóviles, etc.; es próxima a estos procesos también la aplicación, mencionada en el capítulo III, de las sustancias tensoactivas para elevar el grado de extracción del petróleo a partir de los estratos. Las sustancias tensoactivas sintéticas examinadas en el § 3 del capítulo II se utilizan, principalmente, en la composición de distintos compuestos multicomponentes llamados *detergentes sintéticos*. El carácter complicado del proceso de lavado está relacionado, en particular, con el hecho de que la suciedad, por regla general, representa una mezcla multicomponente de sustancias sólidas y líquidas que forman, con frecuencia, un sistema fuertemente estructurado; durante el lavado de telas se debe tener presente también la posibilidad de una retención puramente mecánica de la suciedad entre las fibras. La teoría de la acción detergente cuyo desarrollo está lejos de consumarse está llamada a ayudar en la composición de recetarios óptimos de sustancias detergentes y de los procedimientos tecnológicos de lavado de superficies de distinta naturaleza, así como en poder asegurar el suficiente grado de pureza ecológica de estos procesos.

La aplicación de sustancias tensoactivas en los detergentes se basa, prácticamente, en todos los mecanismos de su acción considerados antes. En primer término, es el mejoramiento de la **humectación** con agua de la superficie lavada lo que es de especial importancia durante el lavado de las telas cuando las fuerzas capilares pueden dificultar sustancialmente la inhibición de las disoluciones de detergentes. Cuando existen impurezas aceitosas líquidas un papel importante lo adquiere el mejoramiento de la humectación (mojadura) **selectiva** que contribuye a que el agua desaloje la suciedad desde la superficie lavada. El desprendimiento de las impurezas sólidas y líquidas desde la superficie está relacionado con la manifestación de la acción **dispersante** de las sustancias tensoactivas y representa la etapa principal del proceso de lavado; coadyuvan a este proceso las acciones mecánicas de distinta intensidad que siempre se utilizan en los procesos de lavado. Una condición importante de eliminación eficaz de la suciedad desde las superficies lavadas es la prevención de su resorción; esto se consigue, por una parte, mediante la **estabilización** extremadamente fuerte de las impurezas lavadas y, por otra, mediante la **liofilización de la superficie lavada,** la hidrofilización durante el empleo de las disoluciones acuosas de detergentes sintéticos. Las sustancias tensoactivas utilizadas deben poseer alta actividad superficial, pero al mismo tiempo su solubilidad molecular está limitada; por lo tanto la reserva (el «depósito») de jabón en la disolución puede estar asegurada solamente en el caso de que las sustancias tensoactivas son capaces de **formar micelas.** La estabilización eficaz de las impurezas aceitosas líquidas puede estar relacionada con su **solubilización** en las micelas de las sustancias tensoactivas.

Los mecanismos enumerados en los cuales se fundamenta la acción detergente vienen asegurados por las sustancias tensoactivas sintéticas que formar micelas y, en especial, por las mezclas de sustancias tensoactivas aniónicas y no

ionógenas, preferentemente, de alquilsulfatos y alcoholes oxietilados que, en total, constituyen de 10 a 40% de la composición de detergentes sintéticos. Las sustancias tensoactivas catiónicas (alquilaminas) incluidas en los detergentes sintéticos (hasta un 5%) sirven, por una parte, de medios bactericidas y, por otra, regulan la formación de micelas a costa de creación de micelas mixtas.

En la composición de los detergentes sintéticos se introduce (a veces, hasta un 30%) el polifosfato de sodio que contribuye a la estabilización de las partículas de las impurezas debido al aumento de la magnitud del potencial de superficie durante la adsorción del anión de cargas múltiples y, al mismo tiempo, ablanda el agua combinando los cationes de dos cargas. Sin embargo, en la actualidad, la aplicación del polifosfato se limita, por cuanto existen datos de que su caída en los depósitos de agua conduce, en particular, a la reproducción tempestuosa de las algas cianofíceas que cubren dichos depósitos. En los detergentes sintéticos se introducen también el silicato, el sulfato y el carbonato de sodio y, en los últimos tiempos, también las arcillas bentoníticas que antes de utilizaban a veces como medios detersivos independientes (posiblemente, unos de los más antiguos en la Tierra). El silicato y el carbonato de sodio sirven para regular el pH de la disolución de detergente sintético que influye sobre la acción detergente de la sustancia tensoactiva aniónica, así como sobre las propiedades de la superficie de las fibras de la tela, en particular, sobre su capacidad de hincharse. Durante el lavado de las telas de lana el valor óptimo del pH constituye de 7 a 8; para las telas de algodón, de 9 a 10, y cuando los detergentes sintéticos se utilizan con fines técnicos el pH constituye, aproximadamente, 11 o más.

Para la liofilización de las superficies de los materiales lavados y de las partículas de impurezas se utilizan diferentes sustancias macromoleculares, por ejemplo, la carboximetilcelulosa introducida en los detergentes sintéticos en una cantidad de varios tantos por ciento. En los últimos tiempos en la composición de los detergentes sintéticos se introducen enzimas capaces de desintegrar las proteínas presentes en las impurezas. La introducción de las enzimas en la composición de los detergentes sintéticos llegó a ser posible solamente después de elaborar los métodos de su microcapsulación (véase más adelante) que prevenían la acción nociva sobre las enzimas de otros componentes de los detergentes sintéticos.

Los detergentes sintéticos utilizados en las lavadores automáticas contienen en su composición una cantidad elevada de sustancias tensoactivas no iónicas que previenen la excesiva formación de espuma, factor que puede estorbar el funcionamiento de dichas máquinas. La acción de las sustancias tensoactivas no iónicas se basa en su propensión reducida a la formación de espuma, especialmente, a altas temperaturas cuando, como se ha mencionado en el § 3 del capítulo VIII, estas sustancias pierden su capacidad de formar micelas debido a la deshidratación de los grupos polares.

En este mismo principio se basa el empleo de las sustancias tensoactivas no iónicas en los llamados medios detergentes termorregulables que se utilizan para limpiar los motores, eliminando de éstos las impurezas, el aceite y la costra. De acuerdo con los datos de A.F. Koretski, el tratamiento de las piezas muy ensuciadas con disolventes orgánicos que contienen cerca de 10% de mezcla de sustancias tensoactivas no iónicas con distinta longitud de cadena oxietilada, garantiza —durante el subsiguiente lavado con una disolución acuosa débil de las mismas sustancias tensoactivas— una eliminación espontánea rápda de las impurezas incluso sin acciones mecánicas exteriores y la total limpieza de las superficies. Después, la elevación de la temperatura por encima del **punto de enturbiamiento** de la dispersión de la sustancia tensoactiva no iónica produce la estratificación del sistema disperso complejo formado durante el lavado haciendo,

además, que de éste se desprenda agua lo suficientemente limpia para su reiterada utilización, así como la sustancia tensoactiva, circunstancia que permite realizar el ciclo cerrado sin expulsar al medio ambiente sustancias peligrosas desde el punto de vista ecológico, o sea, sustancias tensoactivas no ionógenas, aceites y residuos de combustible.

Los detergentes sintéticos se producen por la industria en forma de polvos o pastas; estas últimas son más baratas que los polvos y más económicas por cuanto su fabricación no incluye operaciones de secado y granulación que consumen gran cantidad de energía; al mismo tiempo, durante la fabricación de pastas se presenta como dificultad sustancial la necesidad de conseguir la suficiente estabilidad de su estructura en el curso del almacenamiento prolongado y, en especial, en el caso de su fuerte enfriamiento cuando se transportan.

Un campo —con buenas perspectivas y en rápido desarrollo— de utilización de la estabilización de los sistemas dispersos de distinta naturaleza representan los procesos de microcapsulación [26] de polvos y de gotas de líquido. La microcapsulación es la creación en la superficie de gotas pequeñas o de partículas de películas protectoras que previenen el contacto de la sustancia a proteger con el medio exterior. Estas películas formadas por sustancias macromoleculares por su estructura y empleo son próximas en cierto sentido a las membranas de las células. Las vías principales de microcapsulación son la adsorción de sustancias macromoleculares formadoras de películas o el desprendimiento en la superficie de las partículas de la película de una nueva fase líquida (coacervación); las películas se someten a tratamiento (introducción de curtientes, variación del pH y de la temperatura) con el fin de comunicarles propiedades semejantes a las de un sólido. Para la obtención de películas se utilizan diversas sustancias naturales y sintéticas: proteínas (galatina, albúmina), polisacáridos, derivados de celulosa, alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, etc.

La microcapsulación mejora sustancialmente las propiedades tecnológicas de los más diversos productos, ampliando en una medida considerable el campo de su aplicación. El combustible líquido microcapsulado se caracteriza por temperaturas de inflamación más altas y presenta menor peligro en cuanto a la explosión. Las briquetas de semejante combustible «solidificado» se pueden transportar y almacenar sin embalaje especial y con pérdidas insignificantes. Si este combustible se incendia se puede extinguir con agua. La obtención de composiciones de combustibles sólidos para cohetes se basa en la microcapsulación del oxidante y del reductor, cuyo mezclado antes del momento de utilización es imposible debido a la alta actividad.

En la industria farmacéutica con la ayuda de microcapsulación se consigue la estabilización de los preparados medicamentosos inestables, se regula la velocidad de su liberación en la porción requerida del tubo digestivo y aumenta la duración de la acción terapéutica con la disminución simultánea del nivel máximo de concentración del preparado en el organismo.

En la agricultura, la utilización de los abonos microcapsulados asegura su penetración retardada en el suelo y la fertilización suplementaria más uniforme de las plantas. La microcapsulación permite aplicar a las semillas envolturas protectoras que contienen estimulantes del crecimiento, fertilizantes y pesticidas. El empleo de complementos y de concentrados alimenticios en cuya composición entran aminoácidos, proteínas, grasas, sales, vitaminas, antibióticos, etc. requiere una estricta dosificación, el aseguramiento de la compatibilidad y de la suficiente estabilidad, lo que se consigue utilizando componentes microcapsulados.

§ 7. Sistemas con el medio de dispersión sólido

Hagamos una breve mención de los sistemas dispersos en los cuales las inclusiones gaseosas, líquidas o sólidas están distribuidas en el volumen de la fase sólida o forman un sistema continuo de capas intercaladas interrelacionadas o de canales en la fase sólida continua; en este último caso la división en el medio de dispersión y en la fase dispersa puede realizarse sólo de modo convencional. Tales sistemas están difundidos con extraordinaria amplitud en la naturaleza y tienen gran importancia en la técnica. A éstos pertenecen los terrenos (secos e inundados), piedras pómez, tobas y todas las rocas poliminerales que contienen, por regla general, varias fases sólidas (con frecuencia, de un grado de dispersión muy alto y hasta amorfas), así como inclusiones gaseosas y líquidas. A esta misma clase de sistemas dispersos pertenecen también los numerosos materiales de la técnica moderna: aleaciones, materiales de construcción, cerámica, sorbentes, catalizadores, espumas sintéticas y otros materiales alveolares (véase el § 2 del presente capítulo), vidrios cerámicos (sitales), etc. En cierta medida, a este tipo de sistemas se pueden referir también los tejidos de las plantas y de los animales y, en especial, los huesos que son un sistema complejo en el cual los cristales superfinos de hidrofosfato de calcio (apatita) que poseen resistencia mecánica próxima a la teórica refuerzan las estructuras peculiares de las fibrillas del colágeno: espirales «arrolladas» con distinto paso y en diferentes direcciones.

Anteriormente, los sistemas dispersos de estos tipos se examinaban tan sólo de forma somera en los cursos de química coloidal. Muchos de estos sistemas se estudian pormenorizadamente en los marcos de otras disciplinas, más estrechas y, preferentemente, técnicas, tales como el conocimiento físico de materiales, la física de metales, etc. Esto está relacionado tanto con la extraordinaria diversidad de semejantes sistemas, como con el hecho de que sus propiedades y, sobre todo, las más importantes —las mecánicas— pueden diferenciarse sustancialmente de las de los sistemas con el medio de dispersión líquido que durante muchos años sirvieron de objeto principal, «clásico», de la química coloidal. Entre tanto, el estudio de los procesos de formación de estos sistemas, así como de una serie de leyes generales de su interacción con el medio corresponde a las tareas generales de la química coloidal.

La formación de sistemas con armazón sólida, con frecuencia, es resultado de la alteración de la estabilidad de agregación de las suspensiones y de los soles, lo que acarrea el que se operen procesos de desarrollo en el sistema de las estructuras espaciales, o sea, el que el sistema disperso se transforme en material con propiedades mecánicas valiosas (véase el § 2 del capítulo XI). En algunos casos, estos procesos de formación de estructuras se desarrollan simultáneamente con la separación de nuevas fases altamente dispersas, como durante la solidificación de metales y aleaciones. Los sistemas con el medio de dispersión sólido se forman también durante la solidificación del medio en las espumas, emulsiones, suspensiones y soles.

La viscosidad extremadamente alta del medio de dispersión conduce a que el proceso de recristalización colectora relacionado con la transferencia por difusión de la sustancia de las inclusiones a través del medio sólido interviene como mecanismo principal y, de ordinario, único de la variación del grado de dispersión de las fases en semejantes sistemas, con la particularidad de que debido a valores bajos de los coeficientes de difusión de los componentes, el cambio del grado de dispersión transcurre a velocidades muy pequeñas; una velocidad considerable de estos procesos se consigue tan sólo a temperaturas suficientemente altas.

En los últimos decenios, la extensión provechosa de los conceptos químico-coloidales generales a tales sistemas está vinculada, en gran medida, a la separación de un nuevo campo grande de ciencia: la mecánica físico-química a la cual está dedicado el capítulo XI.

Bibliografía

1. Фукс Н. А. Механика аэрозолей. М.: Изд-во АН СССР, 1955
   Fuks N.A. Mecánica de aerosoles (en ruso).
2. Амелин А. Г. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. М.: Химия, 1972.
   Amelin A.G. Fundamentos teóricos de formación de la niebla durante la condensación del vapor (en ruso).
3. Hidy G.M., Brock J.R. The Dynamics of Aerocolloidal Systems. Pergamon Press. New York, 1970.
4. Перепелкин К. Е., Матвеев В. С. Газовые эмульсии. Л.: Химия, 1979.
   Perepiolkin K.E., Matveev V.S. Emulsiones gaseosas (en ruso).
5. Bikerman J.J. Foams. Springer, Berlin, 1973.
6. Тихомиров В. К. Пены. М.: Химия, 1983.
   Tijomírov V.K. Espumas (en ruso).
7. Христов Х. И., Ексерова Д. Р., Кругляков П. М. Коллоидн. ж., 1981, т. 43, № 1, с. 101—106.
   Jristov J.I., Ekserova D.R. Krugliakov P.M., Revista coloidal (en ruso).
8. Кругляков П. М., Ровин Ю. П. Физико-химия черных углеводородных пленок. М.: Наука, 1978.
   Krugliakov P.M., Rovin Yu.P. Química física de las películas hidrocarbonadas negras (en ruso).
9. Ekserova D., Nikolov A., Lakharieva M. J. Colloid Interface, Sci. 1981, v. 81, N° 2, p. 419—429.
10. Шелудко А. Коллоидна химия. София, Държавно издателство „Наука и изкуство", 1958.
11. Перцов А. В., Чернин В. Н., Чистяков Б. Е., Щукин Е. Д. Докл. АН СССР, 1978, т. 238, № 6, с. 1395—1398.
    Pertzov A.V., Chernin V.N., Chistiakov B.E., Schukin E.D. Informes de la Academia de Ciencias de la URSS (en ruso).
12. Buher P. Emulsiones, Theory and Practice. Reinhold, New York, 1965.
13. Emulsion science. Ed. by Ph. Sherman Acad. Press., London—New York, 1968.
14. Blackley D.C. Emulsion polymerization Appl. Sci, London, 1975.
15. Food emulsion. Ed. by S. Friberg M. Dekker New York—Basel. 1976.
16. Бергельсон Л. Д. Мембраны, молекулы, клетки. М.: Наука, 1982.
    Berguelson L.D. Membranas, moléculas, células (en ruso).
17. Christiansen H.N., Biological Transport. Addison—Wesley, Reading, 1975.
18. Grigoriagis G., Allison C. Liposomes in Biological Systems. Willey New York, 1980.
19. Dispertions of Powders in Liquids. Ed. by G.D. Parfitt, Willey, New York, 1973.
20. Щукин Е. Д., Амелина Е. А., Яминский В. В. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 2, с. 419—424.
    Schukin E.D., Amélina E.A., Yaminski V.V. Informes de la Academia de Ciencias de a URSS.
21. Мартынов Г. А., Муллер В. М.— в Сб.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. М.: Наука, 1972, с. 7—21.
    Martínov G.A., Múller V.M. en Colección: Fuerzas superficiales en las películas delgadas y los sistemas dispersos (en ruso).
22. Дерягин Б. В., Чураев Н. В., Муллер В. М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985.
    Deriaguin B.V., Churáev N.V., Múller V.M. Fuerzas superficiales (en ruso).
23. Verwey E.J.W., Overbeek J.Th.G. Theory of the Stability of Liophobic Colloids. Elsevier, Amst., 1948.
24. Colloid Science Ed. by H.R. Kruyt, Elsevier, New York, 1952.
25. Ефремов И. Ф. Периодические структуры. М.: Наука, 1971.
    Efrémov I.F. Estructuras periódicas (en ruso).
26. Солодовник В. Д. Микрокапсулирование. М.: Химия, 1980.
    Solodovnik V.D. Microcapsulación (en ruso).

Capítulo XI

FUNDAMENTOS DE MECANICA FÍSICO-QUÍMICA

Los procesos —analizados en dos capítulos anteriores— de alteración de la estabilidad de agregación de los sistemas dispersos conducen, en unos casos, a su separación en macrofases, y, en otros, al desarrollo en el volumen del sistema de estructura reticular espacial, es decir, a la transición del sistema disperso libre al ligado en que las fuerzas de cohesión en los contactos entre las partículas son lo suficientemente grandes como para contrarrestar el movimiento térmico y las acciones exteriores. En este caso se observa, además, un cambio radical de las propiedades del sistema disperso; éste adquiere un conjunto de propiedades nuevas —mecánico-estructurales (reológicas)— que caracterizan la resistencia a la deformación y a la división en partes, o sea, que corresponden a su capacidad de servir de material. El sistema adquiere resistencia mecánica: la propiedad principal de todos los cuerpos sólidos y materiales que determina su papel en la naturaleza y en la técnica. Las leyes generales de formación de estructuras en los sistemas dispersos, las propiedades mecánicas de los sistemas estructurados y de los diversos materiales obtenidos sobre su base, prestando especial atención al papel de los fenómenos físico-quimicos en el límite de separación de las fases, todo ello es objeto de estudio del amplio apartado independiente de la química coloidal que recibió el nombre de *mecánica físico-química.*

La mecánica físico-química surgió en los años del 30 y 40 de nuestro siglo y se conformó como disciplina científica independiente en los años 50, principalmente, en los trabajos de los científicos soviéticos y, en primer lugar, del académico P.A. Rebínder con la colectividad de sus discípulos y seguidores. Los objetos de investigación y de aplicación de la mecnica físico-química son muy amplios. Aquí se incluyen los diversos objetos de la naturaleza: las rocas y los suelos, los tejidos de los organismos vivos, todo tipo posible de sistemas dispersos en los procesos químico-tecnológicos (pastas, polvos, suspensiones) y los distintos materiales de la técnica moderna. Esta envergadura se debe al carácter universal del estado disperso de la sustancia. Al mismo tiempo, ello se determina también por el papel universal de las propiedades mecánicas: en los casos en que lo que importa es la alta resistencia mecánica (del material, de la estructura, del terreno, etc.) y cuando se requiere superar la resistencia a la deformación y la destrucción (en los procesos de agitación, conformación, trituración y elaboración mecánica).

Entre los sistemas y materiales dispersos son de especial importancia los altamente dispersos; el asegurar un alto grado de dispersión (y la homogeneidad máximamente posible de la estructura microheterogénea) constituye la base de todos los caminos principales del aumento de la resistencia mecánica y del plazo de servicio de los materiales; por otra parte, precisamente en los sistemas de dispersión fina con su superficie interfacial altamente desarrollada se garantiza el curso más intenso de los numerosos procesos químico-tecnológicos heterogé-

neos, así como de los de intercambio de masa y de calor. Sin embargo, son precisamente los sistemas altamente dispersos los que con mayor dificultad se someten a conformación debido al gran número de contactos entre las partículas cuya adhesión representa la manifestación de las interacciones físico-químicas superficiales. El control más eficaz de las propiedades del sistema se consigue por la combinación óptima de las acciones mecánicas (en particular, de las vibracionales) y de los métodos físico-químicos de regulación de las interacciones moleculares en los límites interfaciales: con la ayuda del medio y de las sustancias tensoactivas.

Al estudiar la relación de las propiedades mecánicas de los sistemas y materiales dispersos con su estructura y los fenómenos que transcurren en los límites de separación de las fases, la mecánica físico-química elabora sobre esta base los nuevos caminos para controlar la estructura y las propiedades mecánicas de los cuerpos y materiales sólidos. P.A. Rebínder determinó del siguiente modo las tareas principales de la mecánica físico-química: «Estas se reducen al estudio de las leyes generales físico-químicas y del mecanismo de los procesos de deformación y de destrucción del sólido (en dependencia de su composición y estructura, la influencia de la temperatura y del medio ambiente), así como de los procesos de formación de estructuras (desarrollo de las estructuras espaciales que forman el sólido con las propiedades mecánicas prefijadas)».

Este capítulo comienza con la exposición breve de los métodos de descripción de las propiedades mecánicas (reológicas) de diferentes cuerpos y materiales semejantes a líquidos y sólidos. Seguidamente, se analizarán las leyes generales de aparición, la naturaleza y las características principales de los contactos entre las partículas en los sistemas estructurados; después, basándose en dos enfoques —la descripción macrorreológica de las propiedades mecánicas y el microcuadro de la interacción de las partículas— se considerarán las propiedades mecánicas características de una serie de sistemas dispersos reales y los caminos para gobernarlas. El párrafo conclusivo del capítulo está dedicado al efecto Rebínder: la influencia adsortiva del medio sobre las propiedades mecánicas de los sólidos. Puesto que el análisis cuantitativo completo de una serie de cuestiones tratadas rebasa sustancialmente los marcos del presente libro, nos limitaremos en semejantes ocasiones a una descripción aproximada o cualitativa.

§ 1. Métodos de descripción de las propiedades mecánicas. Bases de reología

La investigación de las propiedades mecánicas de los sólidos y de los líquidos, es decir, de su capacidad de resistir la deformación y la destrucción bajo la acción de la carga mecánica aplicada desde el exterior, demuestra que existe una comunidad de leyes que describen el comportamiento mecánico de los cuerpos de distinta naturaleza. Es posible destacar varios tipos más simples y, al mismo tiempo, primordiales, de comportamiento mecánico y, combinándolos describir en rasgos generales las propiedades mecánicas más complejas de los cuerpos reales. La ciencia que formula las reglas y las leyes del análisis generalizado del comportamiento mecánico de los cuerpos semejantes a sólidos y líquidos («sólidi- y líquidiformes») se denomina reología (de las palabras griegas ρεω flujo, y χογοσ, palabra, ciencia). El método fundamental de la reología es análisis de las propiedades mecánicas basándose en determinados modelos idealizados cuyo comportamiento se describe por un número reducido de parámetros y, en los casos más simples, por un solo parámetro, con la particularidad de que las más de las veces, se limitan a valerse del estado de tensión simple de cizalla

miento homogéneo puro y de velocidades de deformación pequeñas (regímenes cuasiestacionarios)[1]).

Destaquemos en el cuerpo físico examinado un pequeño cubo de arista unitaria. Supongamos que a los lados opuestos de este cubo se aplica la fuerza tangente F, N, la cual engendra la **tensión**, númericamente igual a dicha fuerza, **de cizallamiento** τ, N/m^2 (fig. XI—1). Por acción de la tensión de cizallamiento tiene lugar la deformación del cubo: la dislocación de su cara superior respecto a la inferior en γ m. Esta dislocación es numéricamente igual a la magnitud de la tangente del ángulo de desviación de la cara lateral, o sea, a la **deformación relativa por cizallamiento** γ. Para deformaciones pequeñas, el ángulo arc tg $\gamma \approx \approx \gamma$ (radián). La relación entre las magnitudes de la tensión τ, la deformación γ

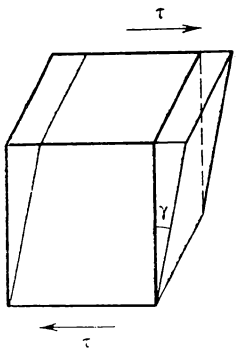


Fig. XI—1. Aparición de la deformación γ bajo la acción de la tensión de cizallamiento τ

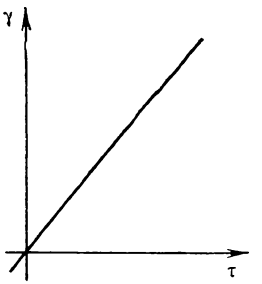


Fig. XI—2. Deformación elástica

y su variación en función del tiempo es, precisamente, la expresión del **comportamiento mecánico** que constituye el objeto de la reología. Habitualmente el análisis comienza con los tres casos más simples del comportamiento mecánico (tres modelos simples): elástico, viscoso y plástico; a éstos se dan determinadas designaciones simbólicas.

A. **El comportamiento elástico** se caracteriza por la proporcionalidad de las tensiones y deformaciones, es decir, por la dependencia lineal entre τ y γ, y se define por la **ley de Hooke:**

$$\tau = G\gamma; \qquad \text{(XI—1)}$$

aquí el módulo de elasticidad G (N/m^2) es el *módulo de cizallamiento*[2]). Gráficamente (fig. XI—2), en las coordenadas $\gamma - \tau$, a la ley de Hooke corresponde una línea recta que pasa por el origen de coordenadas cuya cotangente del ángulo de inclinación respecto al eje de abscisas es igual al módulo G. La particularidad característica del comportamiento elástico idealizado es su completa reversibilidad mecánica y termodinámica: al eliminar la carga se restituye, inmediatamente, la forma inicial del cuerpo, sin que se produzca disipación alguna de energía en los procesos de carga y descarga del cuerpo. La energía que se reserva por una unidad de volumen del cuerpo sometido a deformación elástica

---

[1]) Véase [4].

[2]) En la reología de los sistemas condensados el módulo de cizallamiento G se utiliza con frecuencia como característica única de la elasticidad. En la mecánica de los medios continuos (isótropos) se establece que, de ordinario, el módulo de cizallamiento G de los cuerpos «solidiformes» constituye cerca de 2/5 del módulo de Young E.

viene determinada por la expresión

$$W_{el} = \int_0^{\gamma} \tau(\gamma)\, d\gamma = \frac{G\gamma^2}{2} = \frac{\tau^2}{2G}. \qquad \text{(XI—2)}$$

De modelo (y símbolo) de comportamiento elástico sirve el muelle cuya rigidez (relación de la fuerza al alargamiento del muelle $F/\Delta l$ provocado por esta fuerza) es igual numéricamente al módulo de elasticidad del cuerpo dado (fig. XI—3).

El comportamiento elástico durante el cizallamiento es inherente, en primer término, a los sólidos. La naturaleza de la elasticidad radica en el carácter reversible de las pequeñas deformaciones de los enlaces interatómicos (intermoleculares); dentro de los límites de deformaciones pequeñas la curva potencial de interacciones se aproxima mediante la parábola cuadrática a lo que corresponde la dependencia lineal $\tau(\gamma)$. El módulo de elasticidad depende del carácter de las interacciones en el sólido, constituyendo, por ejemplo, para los cristales moleculares cerca de 10^8 N/m^2, y para los metales y cristales covalentes, 10^{11} N/m^2 y más. En este caso, el módulo de elasticidad depende de la temperatura solamente en un grado insignificante o, prácticamente, no depende.

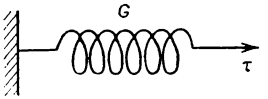


Fig. XI—3. Modelo de comportamiento elástico

Al mismo tiempo, la elasticidad puede tener una naturaleza completamente diferente, a saber, la variación de la configuración del sistema de partículas por acción de la tensión aplicada a lo que corresponde el decrecimiento de la entropía (disminución de la probabilidad del estado) del sistema, por ejemplo, durante la coorientación de los segmentos de las macromoléculas o de partículas láminas en la suspensión de arcilla. En este caso, la tendencia del cuerpo a restablecer su forma inicial está relacionada con el movimiento térmico que altera tal coorientación. El módulo de elasticidad (de elasticidad entrópica) depende en este caso sustancialmente de la temperatura, por ejemplo, es proporcional a la temperatura, y, de ordinario, tiene una magnitud mucho menor.

La dimensión del módulo de elasticidad es N/m^2, o sea, J/m^3; esto significa que, desde el punto de vista formal, el módulo de elasticidad, de conformidad con la expresión (XI—2), puede considerarse como la magnitud duplicada de la energía elástica que se reserva por una unidad de volumen durante la deformación unitaria, en el caso de que sea posible la deformación del cien por ciento. Sin embargo, es importante recalcar la siguiente circunstancia: para la tensión τ dada, de acuerdo con la misma expresión (XI—2), el cuerpo acumula tanta mayor densidad de energía elástica, cuanto más bajo es su módulo G.

La deformación elástica de los sólidos se observa hasta cierto valor límite de la tensión τ_c por encima del cual se produce la destrucción de los cuerpos frágiles (en tanto que para los cuerpos plásticos se inicia el flujo plástico). Esta tensión que corresponde al límite de elasticidad para los cuerpos sólidos caracteriza, de este modo, su resistencia mecánica.

B. El **comportamiento viscoso** (flujo viscoso) se caracteriza por la proporcionalidad de las tensiones y de las velocidades de deformación, es decir, por la dependencia lineal entre τ y la velocidad de cizallamiento $\gamma = d\gamma/dt$, y se describe por la **ley de Newton:**

$$\tau = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta\gamma, \qquad \text{(XI—3)}$$

aquí η es la viscosidad (la unidad de viscosidad es $Pa \cdot s = (N/m^2) \cdot s$; 1 $Pa \cdot s$ es igual a 10 poises).

Gráficamente (fig. XI—4), en las coordenadas $\gamma - \tau$, a la ley de Newton le corresponde una línea recta que pasa a través del origen de coordenadas; la cotangente del ángulo de inclinación respecto al eje de abscisas es igual a la viscosidad η. Este comportamiento viscoso idealizado es totalmente irreversible tanto desde el punto de vista mecánico, como el termodinámico; después de cesar la acción de la tensión de cizallamiento la forma inicial del cuerpo no se restituye. El flujo viscoso viene acompañado de disipación de energía: transformación en calor de todo el trabajo realizado; la velocidad de disipación de energía, es decir, la potencia disipada en las unidades del volumen del cuerpo, es igual a

$$W_d = \tau\dot{\gamma} = \eta\dot{\gamma}^2, \qquad (XI—4)$$

Esta dependencia cuadrática de la potencia disipada respecto a la velocidad es característica para el «rozamiento viscoso». De modelo (y símbolo) de

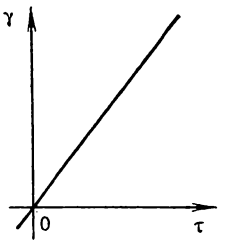


Fig. XI—4. Flujo viscoso

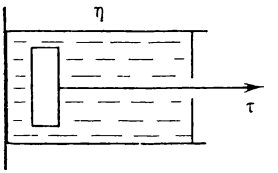


Fig. XI—5. Modelo de comportamiento viscoso

comportamiento viscoso del cuerpo puede servir el cilindro, lleno de cierto medio viscoso (hablando en general, completamente distinto) y con un émbolo que no se adhiere apretadamente a las paredes del cilindro (fig. XI—5); en este caso se supone que la relación de la fuerza actuante a la velocidad de desplazamiento del émbolo $F/\frac{dl}{dt}$ es numéricamente igual a la viscosidad η del líquido analizado.

La naturaleza del flujo viscoso está relacionada con la autodifusión, la transferencia de masa por efecto de actos consecutivos de intercambio de lugar entre los átomos (moléculas) en su movimiento térmico. La tensión aplicada disminuye la barrera de potencial de este desplazamiento en una dirección y la aumenta en la dirección contraria; como resultado, se pone de manifiesto, paulatinamente, la deformación macroscópica. De este modo, el flujo viscoso es un proceso térmicamente activado, y la viscosidad η revela una dependencia exponencial característica respecto a la temperatura. El diapasón de los valores de η para los sistemas reales es extraordinariamente amplio. Así, por ejemplo, para los líquidos ordinarios poco viscosos: agua, masas fundidas metálicas, son magnitudes del orden de 10^{-2} poises ($g/cm \cdot s$), es decir, 10^{-3} $Pa \cdot s$; los líquidos newtonianos altamente viscosos pueden tener los valores de η miles y millones de veces (y los sistemas estructurados, también miles de millones de veces) más altos. La probabilidad de los actos térmicamente activados (difusión) incrementa en el curso del tiempo incluso con una altura considerable de la barrera de potencial. Esta es la razón de que también los cuerpos (sólidos en las «condiciones comunes y corrientes») pueden mostrar un comportamento semejante al de los líquidos, por

ejemplo, en los procesos geológicos; en este caso la viscosidad puede constituir de 10^{15} a 10^{20} Pa·s y más.

C. La **plasticidad** (flujo plástico), a diferencia de los dos casos anteriores, representa el comportamiento no lineal, es decir, para el mismo falta la proporcionalidad entre las acciones y las deformaciones. Para los cuerpos plásticos idealizados, con las tensiones menores que la *tensión límite de cizallamiento* (*límite de fluencia*) τ^*, la deformación no se produce ($\gamma = 0$ y $\dot{\gamma} = 0$)[1]. Al llegar a la tensión $\tau = \tau^*$ comienza la deformación con una velocidad prefijada, es decir, comienza el flujo plástico, y este flujo en cierto intervalo de velocidades no requiere ya un aumento ulterior considerable de tensión (fig. XI—6). El flujo plástico, al igual que el visocoso, es irreversible mecánica y termodinámicamente. Sin embargo, la velocidad de disipación de energía durante el flujo plástico se determina por la velocidad de deformación en la primera potencia:

$$W_d = \tau^* \dot{\gamma}. \qquad \text{(XI—5)}$$

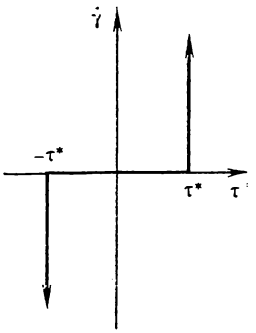


Fig. XI—6. Flujo plástico

Esta relación es característica para el «rozamiento seco», es decir, corresponde a la ley de rozamiento de Coulomb $F_{roz} = f_{roz} F_N$. De conformidad con ello, pueden servir de modelo (y de símbolo) de comportamiento plástico del material (del sistema disperso) dos superficies; digamos, dos tablas con el coeficiente de rozamiento f_{roz}, apretadas una contra la otra con tal fuerza F_N (normal) que la fuerza tangente F_{roz} — que se engendra — será numéricamente igual a la tensión límite de cizallamiento del material considerado (fig. XI—7).

La naturaleza de la plasticidad es el conjunto de procesos de ruptura y reestructuración de los enlaces interatómicos los cuales, cuando se trata de cuerpos cristalinos, se desarrollan, habitualmente, con la participación de los peculiares defectos lineales móviles, las dislocaciones. La dependencia entre la plasticidad y la temperatura puede diferenciarse, sustancialmente, de la misma para el líquido newtoniano. En condiciones determinadas (incluyendo las de temperatura) un comportamiento próximo al plástico lo muestran distintos cristales iónicos y moleculares: naftaleno, AgCl, NaCl, etc.; la plasticidad es característica para muchos metales mono y policristalinos. En este caso, los valores de τ^* pueden encontrarse en el intervalo desde 10^5 hasta 10^9 N/m^2. Al mismo tiempo, la plasticidad es típica para diversas estructuras dispersas: polvos (incluyendo la nieve y la arena) y pastas. Aquí, el mecanismo del flujo plástico consiste en un conjunto de actos de destrucción y restablecimiento de los contactos entre las partículas de la fase dispersa. El cuerpo plástico, a diferencia del líquido, después de quitar la tensión mantiene la forma que le han dado. Cabe señalar que precisamente la plasticidad (del griego πλαστος, fácil de modelar) del barro crudo sirvió de base para el primer oficio de artesano, la alfarería.

Tales son los tres casos más simples del comportamiento mecánico y los modelos reológicos que les corresponden. Al combinarlos, se pueden obtener distintos modelos más complicados que describen las propiedades reológicas de los más diversos sistemas. Téngase, además, en cuenta que cada combinación

[1]) Aquí se desprecian las deformaciones elásticas por considerarlas insignificantes.

concreta se considera, habitualmente, en un determinado régimen de deformación, característico para dicha combinación, en el cual se revelan las propiedades cualitativamente nuevas del modelo dado en comparación con las propiedades de sus elementos.

Analicemos algunas combinaciones típicas de modelos reológicos más simples.

1. **Modelo de Maxwell.** Este modelo representa una unión consecutiva de la elasticidad y de la viscosidad (fig. XI—8). La unión consecutiva de tales elementos, de acuerdo con la tercera ley de Newton, significa que sobre las partes

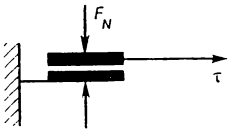


Fig. XI—7. Modelo de plasticidad

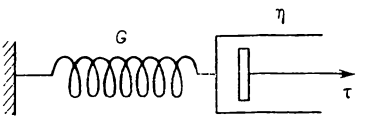


Fig. XI—8. Modelo de Maxwell

constituyentes del modelo actúan fuerzas iguales (de la tensión de cizallamiento τ) y las deformaciones de los elementos elástico γ_G y viscoso γ_η se suman:

$$\gamma = \gamma_G + \gamma_\eta = \frac{\tau}{G} + \int_0^t \frac{\tau}{\eta}\, dt \qquad \text{(XI—6)}$$

(γ es la deformación total).

Respectivamente, se suman también las velocidades de deformación:

$$\gamma = \gamma_G + \gamma_\eta. \qquad \text{(XI—7)}$$

Como régimen característico en que se manifiesta la especificidad del comportamiento mecánico de semejante modelo interviene la deformación rápida («instantánea») hasta el valor de la deformación γ_0 y, después, su mantenimiento en este nivel, es decir, $\gamma = \gamma_0 = \text{const}$. En el momento inicial $t = 0$ la deformación del elemento viscoso es igual a cero, de modo que toda la deformación (y todo el trabajo realizado) resulta concentrada en el elemento elástico. Por consiguiente, la tensión inicial es igual a $\tau_0 = G\gamma_0$. Bajo la acción de esta tensión tiene lugar la deformación del elemento viscoso. Puesto que la deformación total es constante se produce la disminución de la deformación del elemento elástico y, como consecuencia, la caída de la tensión. A condición de $\gamma = \text{const}$, la expresión (XI—7) se anota en la forma

$$\frac{1}{G}\frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta} = 0. \qquad \text{(XI—8)}$$

La integración de esta ecuación, tomando como condición inicial $\tau\ (t = 0) = \tau_0 = G\gamma_0$, nos da

$$\tau = \tau_0 e^{-t/t_r}. \qquad \text{(XI—9)}$$

La magnitud $t_r = \eta/G$ que tiene la dimensión de tiempo y se denomina *período de relajación* corresponde, gráficamente, al punto de intersección de la tangente trazada hacia la curva $\tau\ (t)$ para $t = 0$ con el eje de abscisas (fig. XI—9). Esta caída paulatina en el tiempo de las tensiones (*relajación de las tensiones*) es característica para el sistema elástico-viscoso que consideramos. En este caso tiene lugar la disipación en el elemento viscoso de aquella energía que inicialmente fue «almacenada» en el elemento elástico; como resultado, el comportamiento del sistema resulta irreversible tanto mecánica, como termodinámicamente.

Para plazos largos de acción el sistema de este tipo resulta ser próximo por sus propiedades al líquido, mientras que si los tiempos de acción de la tensión de cizallamiento aplicada son mucho menores que el período de relajación, el sistema se comporta como sólido elástico. A título de ejemplo pueden mencionarse el flujo de los glaciares y otros procesos de deformación de las rocas.

2. El **modelo de Kelvin** representa la unión paralela de los mismos elementos lineales: la elasticidad y la viscosidad (fig. XI—10). En este caso las deformaciones de ambos elementos son iguales y las tensiones de cizallamiento se suman: $\tau = \tau_G + \tau_\eta$. Aquí, el régimen más interesante de deformación es la aplicación de la tensión constante de cizallamiento $\tau = \tau_0 = \text{const}$. A diferencia del modelo de Maxwell el elemento viscoso no permite que se realice inmediatamente la deformación del elemento elástico. Como resultado, la deformación total se desarrolla en el tiempo tan sólo paulatinamente, y su velocidad se describe como:

$$\gamma = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{\tau_\eta}{\eta} = \frac{\tau_0 - \tau_G}{\eta} = \frac{\tau_0 - G\gamma}{\eta}. \qquad \text{(XI—10)}$$

La integración de esta ecuación nos da la dependencia de la deformación respecto al tiempo en la siguiente forma:

$$\gamma = \frac{\tau_0}{G}\left(1 - e^{-t/t_r}\right). \qquad \text{(XI—11)}$$

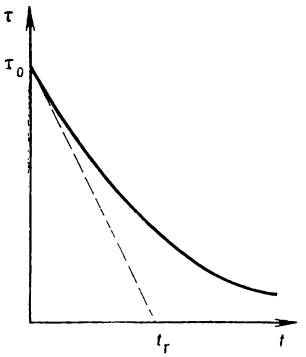


Fig. XI—9. Relajación de las tensiones

A ello le corresponde el incremento — que se retarda paulatinamente— de la deformación (fig. XI—11) hasta llegar al límite $\gamma_{máx} = \tau_0/G$ que se determina por el módulo de elasticidad del elemento de Hooke. Este proceso lleva el nombre de *efecto elástico* residual y se manifiesta en los sistemas «solidiformes» con compor-

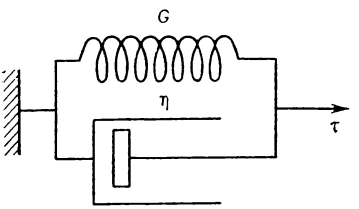


Fig. XI—10. Modelo de Kelvin

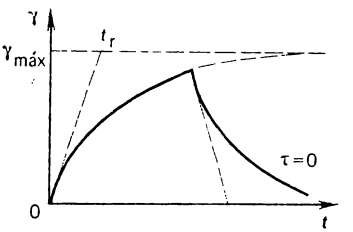


Fig. XI—11. Efecto elástico residual

tamiento elástico. El comportamiento elástico es mecánicamente reversible: la eliminación de la tensión, a costa de la energía acumulada por el elemento elástico, conduce a la disminución paulatina de la deformación hasta llegar a cero, es decir, conduce al restablecimiento de la forma inicial del cuerpo. Al mismo tiempo, a diferencia del cuerpo verdaderamente elástico, el proceso de deformación del cuerpo elástico es termodinámicamente irreversible, ya que en este caso se produce la disipación de energía en el elemento viscoso. A este modelo le corresponde, por ejemplo, el amortiguamiento de las oscilaciones mecánicas en la goma.

3. Introduzcamos ahora en nuestro análisis un elemento no lineal. Un modelo interesante que describe la aparición de las **tensiones internas** es la combinación paralela del elemento elástico y del rozamiento seco (fig. XI—12). Si la tensión aplicada τ supera el límite de fluencia ($\tau > \tau^*$) en el cuerpo surge la deformación $\gamma = \frac{\tau - \tau^*}{G}$, que condiciona la acumulación de la energía por el elemento elástico. Si, además, en este caso $\tau < 2\tau^*$, entonces, después de quitar la tensión, debido a la acción del elemento del rozamiento seco en el cuerpo se queda la tensión «congelada» igual a $\tau - \tau^*$ y opuesta por el signo a la tensión inicial (es evidente que, por el valor absoluto, dicha tensión no puede superar τ^*).

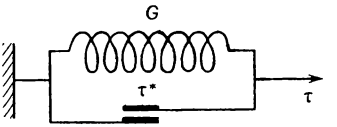


Fig. XI—12. Modelo de aparición de las tensiones internas

4. Tomemos, finalmente, el **modelo de Bingham** el cual reviste especial interés entre las combinaciones —que examinamos— de dos elementos reológicos más simples, debido a la descripción de estructuras coloidales, por ejemplo, de dispersiones acuosas de minerales arcillosos. Se trata de la unión paralela del elemento viscoso newtoniano y del elemento culombiano de rozamiento seco (fig. XI—13). Por cuanto los elementos son paralelos, sus deformaciones resultan iguales, y las tensiones en los elementos se suman, con la particularidad

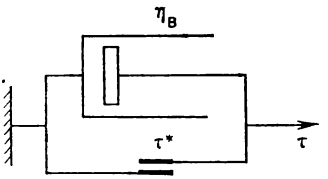


Fig. XI—13. Modelo de Bingham

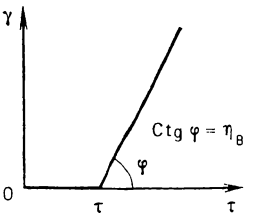


Fig. XI—14. Comportamiento viscoplástico

de que en el elemento culombiano la tensión no puede superar al límite de cizallamiento τ^*. Por consiguiente, la velocidad de deformación definida por el elemento viscoso debe ser proporcional a la diferencia entre la tensión actuante y el límite de cizallamiento:

$$\gamma = \frac{\tau - \tau^*}{\eta_B}. \qquad \text{(XI—12)}$$

Cuando $\tau < \tau^*$ la deformación no se produce (fig. XI—14).

Para describir el comportamiento reológico de los sistemas reales, especialmente, para una amplia variación de las condiciones (de los tiempos, de las tensiones), con frecuencia, es necesario recurrir a combinaciones más complejas las cuales incluyen los modelos reológicos más simples que acabamos de examinar. Así, en particular, el sistema puede caracterizarse no por uno, sino por varios tiempos de relajación (o por un espectro entero). En este caso los modelos reológicos se complican; respectivamente, se hace también complicada la descripción matemática de tales modelos.

Uno de los métodos que facilita la resolución de semejantes problemas es la incorporación de las llamadas analogías eléctromecánicas, o sea, la simulación de las propiedades reológicas valiéndose de circuitos electricos, que se basa en la identidad formal de la expresión matemática de las leyes de paso de la corriente eléctrica y de las leyes de deformación de los cuerpos sólidos y líquidos. Así, por ejemplo, es lícito identificar la energía $G\gamma^2/2$ acumulada por el muelle con la energía del condensador cargado $q^2/2C$, y la disipación de energía por el elemento viscoso $\eta\dot{\gamma}^2$, con el desprendimiento del calor RI^2 en la resistencia óhmica. Esta circunstancia nos da la posibilidad, por ejemplo, de describir y simular la relajación de las ten-

siones mecánicas en el modelo de Maxwell mediante la caída de la tensión eléctrica durante la descarga del condensador sobre la resistencia en el circuito con la constante de tiempo $t = RC = \eta/G$.

Al mismo tiempo, el comportamiento de los sistemas reales no siempre se logra describir con la ayuda de semejantes (incluso complejos) modelos cuyos elementos poseen parámetros constantes que no varían en el proceso de deformación G, η, τ^* o su juego. En estos casos es necesario utilizar modelos con parámetros variables, por ejemplo, modelos que incluyen elementos de elasticidad no lineal $G = G(\gamma)$, de viscosidad no lineal $\eta = \eta(\gamma)$ y de límite variable de fluencia, es decir, de endurecimiento $\tau^* = \tau^*(\gamma)$.

§ 2. Formación de estructuras en los sistemas dispersos

La formación de estructuras en los sistemas dispersos es resultado de los procesos de cohesión de partículas que se desarrollan espontáneamente (ventajosos desde el punto de vista termodinámico) y que conducen a la disminución de la energía libre del sistema, por ejemplo, de los procesos de coagulación de la fase dispersa o de condensación de la sustancia en los lugares de contacto de las partículas. El desarrollo de retículos espaciales (estructuras dispersos) constituye la base de la capacidad del sistema disperso de intervenir, en este caso, en una calidad nueva en comparación con el estado inicial (no ligado), a saber, de convertirse en material con propiedades mecánicas determinadas.

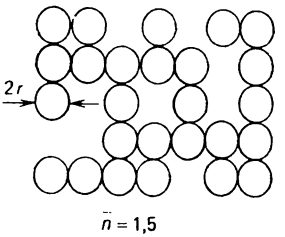


Fig. XI—15. Modelo de estructura dispersa globular

La importantísima característica mecánica del material es su resistencia mecánica P_c (dimensión: N/m^2) cuya magnitud determina la capacidad del material de oponerse a la destrucción por acción de tensiones exteriores: durante el cizallamiento, como se ha expuesto en el párrafo anterior, o durante el desprendimiento. Para un amplio círculo de estructuras dispersas de tipo globular el valor de P_c viene condicionado por el conjunto de las fuerzas de cohesión de las partículas en los lugares de su contacto mutuo, o sea, por la resistencia mecánica p_1 de los contactos individuales entre las partículas y su número por unidad de superficie de destrucción (χ, m^{-2}). En esta aproximación aditiva

$$P_c \approx \chi p_1, \qquad \text{(XI—13)}$$

donde p_1 es la resistencia mecánica media de los contactos (dimensión: unidades de fuerza). Las dos magnitudes, p_1 y χ, son susceptibles de evaluación experimental y teórica directa e independiente.

La magnitud χ viene determinada por la geometría del sistema, en primer término, por el tamaño de las partículas r y por la densidad de su empaquetamiento. Esta última se caracteriza por la porosidad de la estructura Π, o sea, por la relación del volumen de los poros V_p al volumen total de la estructura porosa V: $\Pi = V_p/V$. La dependencia $\chi = \chi(r, \Pi)$ puede calcularse basándose en los datos acerca del grado de dispersión de las partículas y la porosidad de las muestras y utilizando modelos determinados de estructuras dispersos. En el caso más simple de estructuras monodispersas friables con partículas esféricas que forman cadenas cruzadas las cuales incluyen, por término medio, $\bar{n}$ partículas de nudo a nudo (fig. XI—15), esta dependencia para las porosidades $\Pi \geqslant 48\%$ puede describirse mediante las siguientes relaciones [3]:

$$\chi = \frac{1}{(2r)^2 \bar{n}^2}; \qquad \text{(XI—14)}$$

$$\Pi = 1 - \frac{\pi}{6\bar{n}^3}(3\bar{n} - 2). \qquad \text{(XI—15)}$$

En la primera aproximación, para las estructuras no muy friables se puede tomar que

$$\chi \approx \frac{1}{(2r)^2}. \qquad \text{(XI—14a)}$$

Este proceder permite evaluar los posibles valores de la magnitud χ en los sistemas reales: para las partículas con el diámetro $2r \approx 100$ μm la magnitud χ no supera $\chi \approx 10^3 \ldots 10^4$ contactos por 1 cm^2; para el diámetro $2r \approx 1$ μm, dicha magnitud puede constituir de 10^7 a 10^8, y para el diámetro $2r \approx 100$ Å llegar a los valores de $\chi \approx 10^{11} \ldots 10^{12}$ contactos por 1 cm^2. (La consideración de la polidispersión y anisometría de las partículas introducirá variaciones correspondientes en los valores dados.)

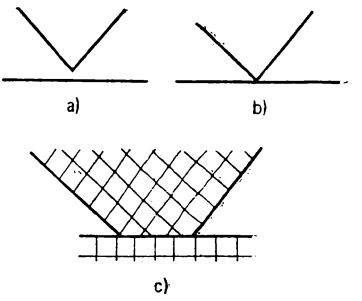


Fig. XI—16. Contactos entre partículas: *a* y *b*, de coagulación; *c*, de fase

Se sobreentiende que esta «geometría» del sistema está predeterminada, a su vez, por su «historia», es decir, el conjunto de procesos químicos y físicoquímicos de formación de partículas, con dimensiones determinadas, de la fase dispersa durante la dispersión o condensación. Sin embargo, los aspectos físico-químicos y químicos intervienen en una medida y diversidad todavía mayores en la característica p_1 de la resistencia mecánica de los contactos individuales, o sea, en la fuerza de cohesión entre las partículas individuales. En dependencia del carácter de las fuerzas que condicionan la cohesión de las partículas los contactos, convencionalmente, pueden dividirse en dos grupos principales: contactos de coagulación y contactos de fase[1]).

En los **contactos de coagulación**[2]) la interacción de las partículas se limita a su «contacto mutuo», ya sea a través de las capas intercaladas de equilibrio —que se conservan— del medio de dispersión (fig. XI—16, *a*), o bien, al directo (fig. XI—16, *b*). Semejantes contactos se engendran, por ejemplo, si se supera la barrera de potencial de DLVO (o en su ausencia), y corresponden en este caso a la disposición de las partículas en el mínimo de potencial primario (próximo) (véase el § 5 del capítulo X).

Para las estructuras con tales contactos son características baja resistencia y reversibilidad mecánica, o sea, la capacidad de restituirse espontáneamente después de la destrucción mecánica (*tixotropía*).

La resistencia mecánica del contacto de coagulación (fuerza de cohesión de las partículas) viene determinada por las fuerzas superficiales de interacción molecular y, en el caso típico de interacción de partículas esféricas, de acuerdo

---

[1]) Esta descripción se refiere a las estructuras dispersas de tipo globular en las cuales el «esqueleto» continuo —portador de la resistencia mecánica— se forma como resultado de cohesión de las partículas individuales de la fase dispersa durante la transformación del sistema disperso libre en el ligado; nuestro examen se limita, precisamente, a estas estructuras. Existen, además, otros tipos de estructuras, por ejemplo, alveolares (en las espumas y emulsiones solidificadas), donde el «esqueleto» viene representado por películas continuas del medio de dispersión «solidifiorme»; tales estructuras son características para una serie de sistemas macromoleculares y pueden aparecer, en particular, durante la seperación por condensación de una nueva fase en las mezclas de polímeros.

[2]) Más detalladamente véase [5].

con la ecuación (IX—17) es igual a

$$p_1 = |F(h_0)| \approx \frac{A^* r}{12 h_0^2}.$$

Aquí A* es la constante de Hamaker (teniendo en cuenta el medio); h_0, el huelgo de equilibrio entre las partículas, y r, el radio de curvatura de las partículas en el lugar de su contacto. En este caso, la energía de cohesión en el contacto, de acuerdo con la expresión (IX—19), es igual a

$$u_k \approx \frac{A^* r}{12 h_0}.$$

Sea, por ejemplo, que el contacto de coagulación está formado por dos partículas esféricas con dimensiones $r \approx 1\,\mu m$ o, lo que en el caso dado es lo mismo, por partículas más voluminosas que realizan el contacto mediante sus aristas de radio de curvatura $r \approx 1\,\mu m$. Entonces, encontrándose los valores de h_0 dentro de los límites desde varios Å hasta 10 Å y con $A^* \leqslant 10^{-19}$ J, tenemos $p_1 \sim 10^{-7}...10^{-8}$ N; la energía de cohesión u_k constituye, en este caso, varias unidades de 10^{-17} J, es decir, es mucho mayor que la magnitud de kT (para $T \sim 293$ °C kT $\sim 4 \cdot 10^{-21}$ J) (compárense los § 2 y 5 del capítulo IX). Para partículas coloidales con el radio $r \sim 100$ Å en las mismas condiciones obtenemos los valores de $p_1 \sim 10^{-9}...10^{-10}$ N y de $u_k \sim 10^{-19}$ J, lo cual se encuentra ya en el límite de observaciones experimentales para el contacto individual; por el contrario, para las partículas esféricas macroscópicas (molecularmente lisas), siendo $r \approx 1$ mm, hallamos que $p_1 \sim 10^{-5}...10^{-4}$ N y $u_k \sim 10^{-14}$ J, lo que, totalmente, está sujeto a mediciones directas. Es necesario subrayar que todos los números aducidos se refieren a los sistemas **liófobos** caracterizados por las tensiones interfaciales σ del orden de diez y más mJ/m^2, cuando la constante de Hamaker $A^* \approx 24\pi h^2 \sigma$ (compárese el § 1 del capítulo III) alcanza el valor de $\sim 10^{-19}$ J. En este caso, en el contacto que corresponde al mínimo de potencial primario (próximo) se realiza tal cohesión de partículas que no puede superarse por su movimiento browniano.

Por otra parte, para tensiones interfaciales σ pequeñas, por ejemplo, del orden de décimas (y centésimas) fracciones de mJ/m^2, es decir, para $A^* \sim 10^{-21}...10^{-22}$ J, hallamos para las partículas con $r \approx 1\,\mu m$, en la misma aproximación, que $p_1 \leqslant 10^{-10}$ N y $u_k \sim 10^{-19}...10^{-20}$ J; esto significa que en semejante sistema —*liófilo*— la cohesión puede superarse debido a la energía del movimiento browniano de las partículas que, de este modo, se opondrá a la formación de estructuras.

En el caso de total desalojamiento del medio a partir del huelgo (durante la ruptura de la envoltura de adsorción-solvatación o en el vacío) se consigue un contacto directo «puntual» (por una o por varias celdillas atómicas) de partículas (véase la fig. XI—16, *b*). En este caso, junto con las fuerzas de Van der Waals en la cohesión de las partículas pueden participar también las fuerzas de corto alcane (de valencia) que se realizan en el área del contacto directo. Su aportación a la resistencia mecánica del contacto puede evaluarse por el orden de magnitud como $p_1 \approx \mathcal{N} e^2/b^2 4\pi\varepsilon_0$, donde $\mathcal{N}$ es el número de enlaces valencia que aparecen en el contacto, e, la carga del electrón; ε_0, la constante eléctrica, y b, la distancia interatómica característica (de varios Å). Siendo así, para $\mathcal{N}$ igual, aproximadamente, a varias unidades hallamos que $p_1 \sim 10^{-8}$ N y menos, es decir, para las partículas del orden de 1 micrón y mayores en los sistemas liófobos la aportación de las fuerzas de corto alcance a la resistencia mecánica del contacto resulta del mismo orden (o menor) que la de las fuerzas de Van der Waals.

Si retornamos ahora a la evaluación de la resistencia mecánica de una estructura de coagulación formada por partículas del orden de 1 micrón más o menos densamente empaquetadas, resultará que (para un sistema liófobo siendo $A^* \sim 10^{-19}$ J) obtenemos $P_c \approx \chi p_1 \sim (1/2r)^2 A^* r/2h_0^2 \sim 10^4$ N/m^2. Tratándose de una suspensión o polvo, el valor hallado de P_c tiene el sentido de la tensión límite de cizallamiento τ^* (véase el § 1). Para un sistema de dispersión más gruesa con las partículas de dimensiones $r \approx 100$ μm este valor ya constituirá tan sólo $\sim 10^2$ N/m^2, lo que es característico para los sistemas fácilmente movibles, por ejemplo, para la arena en el reloj de arena. Por el contrario, para una estructura altamente dispersa con las partículas de $r \approx 100$ Å este valor constituye 10^6 N/m^2 y más, lo que corresponde ya a una resistencia sustancial a la conformación.

Por otra parte, el medio líquido afín y la adsorción de las sustancias tensoactivas pueden disminuir la energía interfacial σ y la constante compleja de Hamaker A^* en 2 ó 3 órdenes de magnitud y más. En un sistema liofilizado de este tipo la energía y la fuerza de cohesión de las partículas resultan, de este modo, en varios órdenes inferiores; y si en un sistema poco concentrado corresponde a ello la conservación de la estabilidad de agregación (véase el § 5 del capítulo IX), en un sistema altamente concentrado donde las partículas se han puesto en contacto «mecánicamente», la liofilización se manifiesta en la disminución sustancial de la resistencia a la deformación τ^*, es decir, en la plastificación del sistema (sobre las sustancias tensoactivas plastificantes véase el § 4 del capítulo X).

En los **contactos de fase** la cohesión de las partículas viene condicionada por las fuerzas de cohesión de corto alcance que se realizan en el área que por sus dimensiones lineales supera considerablemente la celdilla elemental, es decir, la cohesión se realiza por lo menos mediante $10^2 \ldots 10^3$ enlaces interatómicos. En este caso, la superficie de contacto puede asemejarse a un sector del borde de grano en el material policristalino, y la transición desde el volumen de una partícula hacia el de la otra se efectúa continuamente «dentro de una fase» (véase la fig. XI—16, *c*), lo cual, precisamente, da motivo para el término utilizado. El valor mínimo de la resistencia mecánica de tales contactos se puede evaluar como $p_1 \approx 10^2\, e^2/b^2 4\pi\varepsilon_0 \sim 10^{-7}$ N.

Está claro que semejante evaluación se ve justificada tan sólo dentro de los límites del orden de magnitud; la consideración de la especificidad de los enlaces químicos permite introducir correcciones para materiales concretos. Por cuanto el contacto de fase con el área $s_k \sim (10^2 \ldots 10^3)\, b^2 \sim 10^{-17} \ldots 10^{-16}$ m^2 puede considerarse carente de defectos, éste posee la resistencia mecánica teórica de sólido ideal (véase el § 2 del capítulo I). Con este enfoque obtenemos que los valores mínimos de $p_1 \sim P_{id} s_k$ constituyen, aproximadamente: para los cuerpos poco resistentes y fácilmente fusibles son varias unidades de 10^9 N/m^2 $\times$ varias unidades de 10^{-17} m^2 $\sim 10^{-8}$ N; para los cristales iónicos y metales de resistencia mecánica media resultan del orden de 10^{-7} N, y para los materiales altamente resistentes con alto punto de fusión llegan a 10^{-6} N y más. Con el desarrollo del área s_k la resistencia mecánica del contacto de fase se acrecienta alcanzando valores todavía más altos ($10^{-4} \ldots 10^{-3}$ N). En el caso límite de un material policristalino continuo (por ejemplo, de un metal) llegamos a la resistencia mecánica de la cohesión en el borde de los granos.

Al pasar a la evaluación de la resistencia mecánica de la estructura con los contactos de fase descubrimos que en dependencia del grado de dispersión (el número de contactos por unidad de área) y de la resistencia mecánica media de un contacto aislado, es decir, en dependencia de la naturaleza química de las partículas y de todo el conjunto de las condiciones físico-químicas de con-

formación de la estructura dada, los valores de $P_c \approx \chi p_1$ abarcan un intervalo muy amplio desde 10^4 N/m^2 (0,1 kg/cm^2) hasta 10^8 N/m^2 (T/cm^2) y aún más amplio. A diferencia de los contactos de coagulación los contactos de fase se destruyen irreversiblemente.

En cierto sentido, la formación de los contactos de fase puede considerarse como resultado de la coalescencia parcial de las partículas sólidas debido al aumento del área de contacto directo entre éstas, al pasar desde el contacto mutuo «puntual» a la interacción cohesiva en un área considerable (en comparación con las dimensiones atómicas). En algunos casos semejante transición puede efectuarse paulatinamente, por ejemplo, a causa de la transferencia por difusión de la sustancia hacia la zona de contacto durante la sinterización. Sin embargo, como demuestran las observaciones experimentales directas, esta transición, con mayor frecuencia, se opera en forma de salto.

Precisamente esta situación se revela invariablemente, si la aparición del contacto de fase está relacionado con la necesidad de superar la barrera energética determinada por el trabajo de formación del germen-contacto estable en las condiciones dadas, el puente primario entre las partículas. Su aparición y el subsiguiente desarrollo pueden ser resultado de la deformación plástica conjunta de las partículas en los lugares de su contacto bajo la acción de tensiones mecánicas que sobrepasan el límite de fluencia del material de las partículas. De conformidad con las ideas de Polak [6], la aparición del germen-contacto puede tener lugar también durante la separación de la sustancia de la nueva fase a partir de las disoluciones metaestables en la zona de contacto entre los pequeños cristales de nueva formación; la agregación de los cristales conduce, en este caso, a la formación de agregados policristalinos altamente dispersos.

Según los datos de Amélina y col., la transición desde los contactos de coagulación hacia los de fase con la determinación de los parámetros energéticos y geométricos de este proceso (del trabajo de formación y de las dimensiones del germen-contacto crítico) se logra observar experimentalmente, basándose en la medición directa de las fuerzas de cohesión en los contactos entre las partículas individuales.

El principio de tales experimentos radica en lo siguiente. Dos cristales pequeños se ponen en contacto en una disolución que es sobresaturada respecto a los mismos y se mantienen en el régimen dado de contacto entre ellos, variando dentro de amplios límites la sobresaturación del medio, el tiempo de contacto, el esfuerzo con que un cristal se aprieta contra otro, las adiciones de diferentes sustancias tensoactivas, etc. Después, a las partículas se aplica un esfuerzo que las separa en diferentes lados y se mide la resistencia mecánica del contacto p_1.

Estos experimentos, habitualmente, revelan una alta dispersión de los resultados lo que corresponde a las condiciones reales de formación de microcontactos entre los distintos sectores de la superficie geométrica y energéticamente heterogénea de las partículas reales. En la fig. XI—17, a título de ejemplo, en forma de histograma se dan los resultados de los experimentos referentes a la medición de las fuerzas de cohesión entre dos cristales diminutos de yeso dihidratado $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ en las disoluciones sobresaturadas de sulfato de calcio. Por el eje de abscisas se marcan los valores de los logaritmos de la resistencia mecánica de los contactos, y por el eje de ordenadas, la parte ρ de los contactos que acusan resistencia mecánica en el intervalo dado de los valores de p_1. Aquí $\alpha = c/c_0$ es la sobresaturación de la disolución (c y c_0 son, respectivamente, la concentración de la disolución y la solubilidad del yeso dihidratado), y t, el tiempo en que los cristales están en contacto. En la fig. XI—17 se ve que entre los cristales aparecen contactos ya sea con resistencia mecánica $p_1 \leqslant 10^{-7}$ N $= 10^{-2}$ dinas (contactos de coagulación), o bien con la resistencia mecánica $p_1 \geqslant 10^{-6}$ N $= 10^{-1}$ dinas (contactos de fase). En este caso, el aumento de la sobresaturación (véase la fig. XI—17,*a*) y del tiempo de estar en contacto (véase la fig. XI—17,*b*) no da lugar al crecimiento suave de la resistencia mecánica de los contactos de coagulación y a su paso paulatino a los de fase (correspondería a ello un desplazamiento suave del máximo en el histograma).

El aumento de la resistencia mecánica se produce a salto: aparece el segundo máximo

separado del primero a varios órdenes de magnitud p_1 que corresponde a la aparición de nuevos contactos de fase cualitativamente nuevos, cuya parte y la resistencia mecánica media incrementan a medida que crece la sobresaturación y el tiempo de estar en contacto las partículas. El desplazamiento paulatino a la derecha de este segundo máximo está condicionado por el crecimiento del puente de cristalización primario que se engendra (por vía de fluctuación) en el huelgo entre las partículas. De modo análogo, se logra observar la aparición de los contactos de fase durante la separación de las partículas de una nueva fase amorfa, tanto inorgánica, como orgánica, a partir de una disolución metaestable, en el caso de su deformación plástica mutua, de su sinterización, etc.

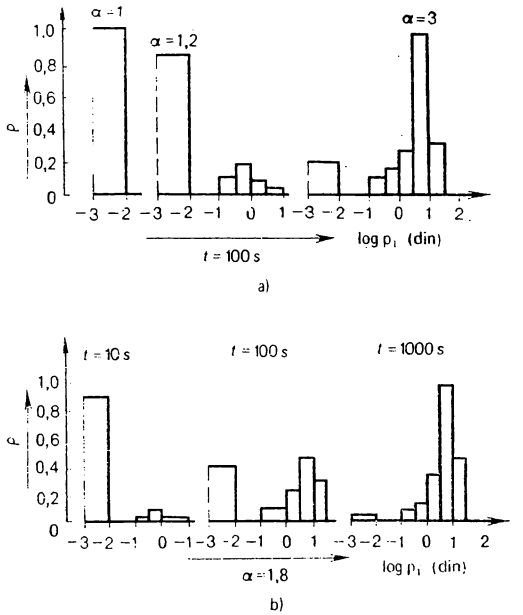


Fig. XI—17. Histogramas de distribución de la resistencia mecánica de los contactos entre los cristales pequeños de yeso dihidratado en disoluciones sobresaturadas de sulfato de calcio cuando varían: *a*, la sobresaturación de la disolución α; *b*, el tiempo de estar en contacto *t* [3]

Por cuanto los contactos entre las partículas son portadores principales de la resistencia mecánica de las estructuras dispersas, la investigación de las leyes generales y del mecanismo de formación de los contactos en diferentes condiciones físico-químicas sirve de cimiento científico para elaborar los métodos eficaces de dirección de las propiedades mecánicas de las estructuras dispersas y de los materiales confeccionados a base de éstas.

En dependencia del tipo prevaleciente de contactos entre las partículas las estructuras dispersas se pueden dividir convencionalmente en dos grupos principales: estructuras de coagulación y estructuras con contactos de fase.

Las **estructuras de coagulación** se forman cuando el sistema disperso pierde la estabilidad de agregación; con un contenido suficiente de la fase dispersa se asegura el reforzamiento de todo el volumen del sistema disperso. El contenido correspondiente de la fase dispersa coloidal capaz de «solidificar» el medio de dispersión líquido puede ser muy pequeño (en especial, para las partículas marcadamente anisométricas): por ejemplo, tan sólo varios tantos por ciento, en masa, para las «escamas» de las arcillas bentoníticas, y mucho menos aún para las partículas filiformes de V_2O_5.

Como ya se ha expuesto antes, la propiedad característica de las estructuras de coagulación, junto con la resistencia mecánica relativamente baja, es su reversibilidad respecto a las acciones mecánicas, o sea, la capacidad de restitución espontánea después de las destrucciones mecánicas (en un medio de dispersión móvil); esta propiedad lleva el nombre de *tixotropía*.

Las estructuras dispersas de coagulación se forman por pigmentos y rellenos de los barnices, pinturas y polímeros. Un ejemplo característico de estructuras tixotrópicas lo representan los retículos espaciales que aparecen en las dispersiones de las arcillas durante su coagulación bajo la acción de los electrólitos; debido a su capacidad de formar estructuras en los medios acuosos, las arcillas altamente dispersas (bentonitas, montmorilonitas) se utilizan ampliamente como componente principal de las disoluciones lavadoras de sondeo (véase el § 3 del presente capítulo).

Las **estructuras** dispersas **con contactos de fase** se forman en las más diversas condiciones físico-químicas, incluyendo las de sinterización y prensado de los polvos. Las estructuras dispersas con contactos de fase que se engendran en el proceso de separación (condensación) de una nueva fase a partir de las disoluciones metaestables o de las masas fundidas se suelen denominar *de condensación*. Si, además, en este caso las partículas que forman la estructura tienen un carácter manifiestamente cristalino, semejantes estructuras reciben el nombre de estructuras de condensación-cristalización o, simplemente, *de cristalización* (en oposición a las estructuras de condensación a partir de nuevas formaciones amorfas). La aparición de las estructuras de cristalización constituye la base de la obtención de metales policristalinos durante la colada, así como de la formación de muchas rocas. En los trabajos de E. E. Segálova, V. B. Ratínov, A. F. Polak y col. se pone de manifiesto el papel que pertenece a la formación de estructuras de condensación-cristalización en el proceso de creación de la piedra artificial durante la solidificación de los cementos y hormigones. Las estructuras de este tipo se forman también durante el «apelmazamiento» de materiales áridos, en especial, de los fuertemente higroscópicos, es decir, durante la recristalización acompañada de crecimiento de los contactos entre las partículas en las condiciones de humedad variable. Este fenómeno complica muchos procesos tecnológicos importantes, por ejemplo, la carga de los depósitos a partir de las tolvas, dosificación de los preparados farmacológicos, el transporte y la introducción de los abonos minerales; la cristalización de las parafinas del petróleo dificulta su transporte, en particular, a temperaturas bajas, etc.

De este modo, si bien en unos casos (durante la obtención de materiales) se requiere asegurar el desarrollo óptimo de la estructura de cristalización, en otros casos, por el contrario, es necesario crear condiciones físico-químicas que inhiban, al extremo, su desarrollo.

Un ejemplo relativamente simple y al mismo tiempo «clásico» de formación de la estructura dispersa de cristalización es la solidificación del yeso cocido (hemihidrato) durante su interacción con el agua, de acuerdo con la reacción

$$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O + 1\frac{1}{2} H_2O = CaSO_4 \cdot 2H_2O.$$

En el amplio intervalo de temperaturas el yeso dihidratado $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ es termodinámicamente un compuesto más estable que el hemihidrato. A 20 °C la solubilidad del dihidrato en agua constituye ~ 2 g/l, y del hemihidrato, de 6 a 8 g/l (en dependencia de la modificación). Ésta es la razón por la cual la fase líquida de la suspensión acuosa lo suficientemente concentrada del yeso cocido, interviniendo como disolución saturada con respecto al hemihidrato, representa

al mismo tiempo una disolución muy sobresaturada con respecto al dihidrato. En estas condiciones tiene lugar la separación de una nueva fase dispersa coloidal que consta de pequeños cristales de yeso dihidratado los cuales, junto con las partículas de la sustancia aglutinante inicial (yeso cocido, o sea, hemihidrato), forman al principio una estructura de coagulación.

La disminución de la sobresaturación debido a la separación de una nueva fase se compensa mediante la disolución de nuevas porciones de hemihidrato, de modo que los cristales diminutos de yeso dihidratado se forman y crecen en las condiciones de sobresaturación mantenida de la disolución. La magnitud de la sobresaturación y la duración de su existencia dependen de la relación entre la velocidad de introducción de la sustancia en la disolución a costa de la disolución del yeso hemihidratado (es evidente que a ello contribuye el alto grado de dispersión de la sustancia aglutinante inicial) y la velocidad de eliminación de la sustancia desde la disolución debido a la cristalización del yeso dihidratado. La existencia en la disolución de una sobresaturación lo suficientemente alta condiciona la aparición de los gérmenes de los contactos de cristalización entre los cristales de yeso dihidratado en los lugares en que éstos entran en contacto.

El rápido aumento del número y el crecimiento posterior de los gérmenes de los contactos, o sea, de puentes de cristalización que unen las partículas, conduce al cambio cualitativo de la estructura: la estructura de coagulación inicialmente plástica y tixotrópicamente reversible se transforma en una estructura de cristalización mecánicamente resistente y elástico-frágil (que se desruye de modo irreversible). La formación de nuevos contactos de fase y el crecimiento de su área conducen a su ulterior endurecimiento. A medida que se desarrolla el proceso de hidratación del yeso cocido (hemihidrato) la sobresaturación en el sistema disminuye; respectivamente, disminuye la probabilidad de formación de contactos de fase. Por esta causa, en las etapas más avanzadas la hidratación no viene acompañada de aparición de nuevos contactos, sino que conduce, solamente, al crecimiento de los cristales y al aumento de la resistencia mecánica de los contactos formados antes.

Si hasta llegar a esta etapa se destruyen la estructura que se forma, los cristales no se agregarán y no formarán una piedra, sino una estructura reversible de coagulación con pequeña resistencia mecánica. La metodología —expuesta anteriormente— de observación de los actos elementales de agregación de los pequeños cristales dio la posibilidad de esclarecer la naturaleza físico-química de estos procesos.

Una particularidad característica de las estructuras dispersas de cristalización es el desarrollo durante el proceso de su formación de **tensiones internas**. Las tensiones internas representan el resultado de la presión que surge durante el crecimiento dirigido de los pequeños cristales ligados unos con otros en una red espacial rígida. Según los datos de S. I. Kontoróvich, L. M. Ribakova y col. que observaban directamente estas tensiones por el ensanchamiento de las líneas del espectro de rayos X, las mismas pueden constituir 10^7 N/m^2 y más. Si las tensiones que se desarrollan en el curso de formación de la estructura alcanzan su resistencia mecánica, entonces, la cristalización en el proceso de hidratación de la sustancia aglutinante inicial conduce a la destrucción de la estructura en distintos sectores más débiles. Semejante acción destructora de las tensiones internas puede manifestarse en la disminución de la resistencia mecánica de la estructura a medida que transcurre la hidratación. Cuando las tensiones internas son inferiores a la resistencia mecánica de la estructura, no se produce la destrucción manifiesta acompañada de relajación de las tensiones; las tensiones se conservan en el material en forma de deformación elástica de los cristales y de energía excesiva relacionada con la primera.

Durante la explotación subsiguiente de un material de esta índole, particularmente, cuando existen medios de adsorción activos (véase el § 4 del capítulo dado), la acción de estas tensiones residuales da lugar a la disminución de su resistencia mecánica y del plazo de servicio. Esta es la razón por la cual la disminución de las presiones internas que se desarrollan en las estructuras en el proceso de su formación es uno de los caminos importantes de mejoramiento de las características de explotación de los materiales dispersos. Como han demostrado P. A. Rebínder, N. V. Mijáilov y N. B. Uriev, esto se consigue previniendo la agregación de las partículas en las etapas demasiado tempranas de hidratación al utilizar la combinación óptima de las **acciones vibracionales y de las adiciones de sustancias tensoactivas.** Las tensiones residuales internas son también posibles durante el prensado de los polvos y en una serie de otros procesos de formación de estructura.

De modo análogo, tiene lugar la aparición de las estructuras dispersas de cristalización en las suspensiones acuosas de otras sustancias aglutinantes monominerales. Por ejemplo, durante la solidificación por hidratación de MgO se engendra una estructura altamente dispersa de $Mg(OH)_2$; este proceso puede utilizarse para la obtención de gránulos sólidos de catalizadores. Estos mismos fenómenos físico-químicos, de principio, forman la base de uno de los más importantes procesos químico-tecnológicos: el de solidificación por hidratación de los cementos de calcio-aluminosilicatos y de otros en la producción de materiales de construcción.

De ejemplo de estructuras dispersas no cristalinas de condensación pueden servir los silicatos y los aluminosilicatos (geles de sílice y de aluminosilicatos hidratados y anhidros). Los geles de sílice (silicageles) se forman cuando se separa una nueva fase amorfa durante la reacción del silicato de sodio con un ácido[1]):

$$Na_2SiO_3 + 2HCl + H_2O \rightarrow 2NaCl + Si(OH)_4$$

$$(HO)_3 \equiv Si{-}OH + HO{-}Si \equiv (OH)_3 + \ldots \rightarrow (HO)_3 \equiv Si{-}[OSi(OH)_2{-}]_nO{-}Si \equiv (OH)_3 + (n-1)H_2O$$

En la reacción pueden incluirse también las sales de aluminio.

El sol de ácido silícico (o aluminosilicasol) que se produce inicialmente coagula y forma un gel (estructura inicial de coagulación). De acuerdo con los datos de Kontoróvich y col, en presencia del medio de dispersión sobresaturado tiene lugar la agregación de las partículas del gel: la formación entre éstas de contactos de fase, es decir, el desarrollo de la estructura de condensación. Precisamente tales procesos constituyen la base de obtención de muchos catalizadores, soportes y sorbentes, por ejemplo, de catalizadores del craqueo del petróleo. La formación por condensación de estructuras de los etilsilicatos que se solidifican se utiliza en la fabricación de los moldes para la fundición de precisión.

La aparición de las estructuras de condensación constituye la esencia de los procesos de gelatinización de las disoluciones de los diversos compuestos macromoleculares naturales y sintéticos. Ésta puede acompañarse de variación del estado de conformación de las macromoléculas (gelatinización de la gelatina y de otros biopolímeros [8]) o de interacciones químicas. Por ejemplo, durante la acetalización parcial del alcohol polivinílico mediante el formaldehído (en medio ácido) en las condiciones de sobresaturaciones se separan y se unen las fibras de polivinilformaldehídos [9]; la estructura reticular que se desa-

---

[1]) Más detalladamente véase [7].

rrolla es próxima por sus propiedades al cuero (cuero artificial). Estos problemas de la química coloidal de los compuestos macromoleculares se analizan más detalladamente en los apartados correspondientes de los cursos de compuestos macromoleculares.

Los ejemplos citados de estructuras dispersas y de los materiales creados a base de éstas dan la posibilidad de concebir el papel universal que pertenece a los sistemas dispersos estructurados en los más diversos campos de la economía nacional. Respectivamente, una de las tareas centrales de la química coloidal moderna, que es de gran valor práctico, consiste en fundamentar científicamente y elaborar los métodos de dirección de las propiedades y, en primer lugar, de las propiedades mecánicas de las estructuras dispersas. En este caso, en dependencia de los requerimientos prácticos concretos, la tarea puede consistir tanto en el aumento, como en la disminución de la resistencia mecánica (resistencia al cambio de la forma) de semejantes estructuras. La dependencia —examinada al principio del párrafo— de la resistencia mecánica de la estructura $P_c \approx \chi p_1$ respecto al número χ y a la resistencia mecánica de los contactos p_1 indica los siguientes caminos, posibles por principio, del gobierno de las propiedades mecánicas: variación del número de contactos variando las dimensiones de las partículas (el grado de dispersión) y la compacidad de su empaquetamiento; variación de la resistencia mecánica de los contactos individuales cambiando las condiciones físico-químicas de su engendramiento y desarrollo. Esto permite realizar los valores de la resistencia mecánica en un intervalo muy amplio de valores: desde $\geqslant 10^4$ N/m^2 para las estructuras de dispersión gruesa con los contactos de coagulación hasta $10^7 \ldots 10^8$ N/m^2 para las estructuras altamente dispersas con contactos de fase.

Por consiguiente, la alta resistencia mecánica del material se consigue, en primer término, a costa de un alto grado de dispersión. Lo dicho se refiere tanto a los materiales porosos, como a los continuos; en el último caso el alto grado de dispersión significa la ausencia de grandes heterogeneidades, defectos. Los métodos de dispersión, de ordinario, permiten tener partículas no menores de varios micrómetros (o de decenas de micrómetros); la trituración se facilita sustancialmente en los medios tensoactivos. Los sistemas de la más alta dispersión con el tamaño de las partículas desde 10^{-6} hasta 10^{-8} m se forman por los métodos de condensación durante la separación de las partículas de la nueva fase en las condiciones metaestables.

Para garantizar la alta resistencia mecánica del material es también indispensable que estas partículas sean empaquetadas con máxima compacidad y que entre éstas se desarrolle el máximo número de contactos de fase mecánicamente resistentes. Sin embargo, es precisamente en los sistemas de alta dispersión donde el proceso de conformación se complica en gran medida: los contactos de coagulación incluso relativamente «débiles» provocan, en suma, una resistencia considerable. Esto, con frecuencia, se pone de manifiesto, por ejemplo, durante la conformación de los polvos y las pastas concentradas. Ahora bien, el aumento de las presiones aplicadas, por ejemplo, durante el prensado de los polvos de materiales duros, depara en muchos casos, nuevas complicaciones: en la estructura se producen presiones internas considerables que impiden la formación óptima de los contactos de fase y debilitan el material durante su sucesiva explotación. Por consiguiente, en las etapas de preparación y conformación la alta resistencia viscoplástica del sistema disperso se debe superar recurriendo a la «dilución» del sistema, o sea, rebajando los parámetros η_{ef}, τ^* (véase el § 3 del presente capítulo). Sin embargo, el camino más simple consiste en la utilización del exceso de medio de dispersión, y en la mayoría de los casos es desventajoso o inservible, por principio. Así, por ejemplo, el exceso de agua en

la pasta de cemento convierte el hormigón en no resistente al frío, pues el agua no combinada en hidrato cristalino y que se conserva en los poros, al congelarse, rompe el material. (Por lo demás, la tarea de facilitar al máximo el flujo y la conformación del sistema disperso no está ligada obligatoriamente al destino ulterior de dicho sistema en tanto un material: una tarea análoga surge, con frecuencia, en los diversos procesos químico-tecnológicos que utilizan suspensiones y pastas concentradas, especialmente, con alto grado de dispersión, así como durante el transporte de tales sistemas.)

La dilución (plastificación) del sistema debe llevarse a cabo, como se ha señalado ya con anterioridad, mediante la combinación óptima de factores mecánicos y físico-químicos.

Con el fin de conseguir un empaquetamiento más compacto de las partículas, es decir, de realizar el número máximo de contactos en la estructura y, al mismo tiempo, de prevenir la aparición de altas tensiones internas, se aplican ampliamente las acciones vibracionales. Junto con ello, para debilitar la cohesión de las partículas (por ejemplo, durante la conformación de masas secas y húmedas para catalizadores y cerámicas) se emplean adiciones de diferentes sustancias tensoactivas las cuales, al adsorberse en la superficie de las partículas, disminuyen la resistencia mecánica de los contactos en las estructuras de coagulación y en etapas determinadas se oponen al desarrollo de los contactos de fase. Para regular los procesos de formación de estructuras durante la solidificación de las sustancias aglutinantes minerales, en el sistema, junto con las sustancias tensoactivas, se introducen adiciones de electrólitos correspondientes, lo que permite cambiar, de manera dirigida, la magnitud de la sobresaturación, así como las condiciones de cristalización y de agregación de las nuevas formaciones de hidratos, y, con ello, realizar el proceso de solidificación en condiciones óptimas. En cualquier producción textil las fibras se protegen con capas de adsorción que impiden la fuerte cohesión (y el deterioro) de las mismas durante la fabricación de hilado y de telas. Problemas similares tienen lugar en la producción del papel, en la industria alimentaria, etc.

El estudio de los caminos físico-químicos de dirección de la estructura y de las propiedades reológicas (mecánicas) de los sistemas dispersos y de los materiales en las distintas etapas de su obtención, conformación, tratamiento y explotación, utilizando la combinación óptima de las acciones mecánicas y de los fenómenos físico-químicos en los límites interfaciales constituye, precisamente, el objeto de la mecánica físico-química [1, 3].

§ 3. Propiedades reológicas de los sistemas dispersos

En este párrafo, valiéndonos de ejemplos concretos, nos proponemos a comparar lo que hemos referido acerca del comportamiento reológico y de la formación de estructuras en los sistemas dispersos.

El amplio espectro de dimensiones y de características de la interacción de las partículas en los sistemas dispersos reales condiciona la gran diversidad de las propiedades reológicas de los últimos, lo que encuentra aplicación en distintos ámbitos. Al mismo tiempo, los sistemas dispersos son portadores principales de las propiedades mecánicas de los objetos de la naturaleza viva y no animada.

La diversidad de las propiedades reológicas de los sistemas dispersos se refleja, en particular, en el amplio juego de los posibles valores de los tres parámetros fundamentales examinados anteriormente: del módulo de elasticidad de cizallamiento G (o del módulo de Young E), de la viscosidad η y de la tensión límite de cizallamiento τ^* (límite de fluencia).

Para los sistemas continuos con fases sólidas (rocas, materiales para estructuras y obras de construcción) el parámetro G representa el módulo de elasticidad del sólido, es decir, constituye magnitudes del orden de 10^9 a 10^{11} N/m^2. (Casi el mismo orden lo tiene el módulo de elasticidad durante la compresión por todos los lados, así como en los líquidos ordinarios. Sin embargo, debido a la baja viscosidad su elasticidad de cizallamiento puede descubrirse tan sólo durante los ensayos rápidos cuando el tiempo de acción se aproxima al período de relajación. Esta es la causa por la cual para los tiempos habituales de accciones mecánicas los líquidos con bajo valor de η se comportan como medios viscosos.)

El módulo de elasticidad de los sistemas dispersos con las fases sólida y líquida viene determinado por las condiciones de interacción de las partículas de la fase dispersa. Para las estructuras dispersas porosas de tipo globular con contactos de fase entre las partículas, la magnitud del módulo de elasticidad del sistema (en la práctica, independientemente de si la segunda fase es líquida o gaseosa) se determina por el módulo de elasticidad de la sustancia de la fase sólida, como asimismo por el número y el área de contactos entre las partículas. Los valores del módulo de elasticidad de las estructuras de cristalización porosas pueden constituir, por ejemplo, de 10^8 a 10^{10} N/m^2. Con frecuencia, semejantes estructuras manifiestan fragilidad, o sea, la propensión a la destrucción irreversible sin que a ello preceda una notable deformación residual. La destrucción se produce a una tensión tal (límite de rotura) para la cual todavía no puede iniciarse el flujo plástico.

Otra naturaleza, como se ha señalado antes, puede tener el módulo de elasticidad de las estructuras coloidales de coagulación con las fases sólida y líquida, preferentemente en los casos en que esta estructura se desarrolla en el sistema, siendo relativamente pequeño el contenido en volumen de la fase sólida, cuando el grado de su dispersión es alto y, lo que es particularmente sustancial, cuando está marcadamente manifiesta la anisometría de las partículas. Tales son, por ejemplo, los hidrogeles de pentóxido de vanadio y las suspensiones coloidales estructuradas de las arcillas bentoníticas en agua. Schukin y Rebinder [1] han demostrado que para los sistemas de este tipo la elasticidad de cizallamiento (elasticidad) puede estar condicionada por el mayor o menor grado de coorientación de las partículas que se produce en el curso de deformación del sistema, o sea, por la disminución de la probabilidad del estado del sistema y, por lo tanto, de su entropía. Cuando se elimina la carga, el movimiento browniano (rotacional) de las partículas restablece su orientación desordenada y, al mismo tiempo, la forma del cuerpo. A semejanza de como esto tiene lugar para la presión del gas o la presión osmótica —manifestaciones típicas de la elasticidad de volumen que posee naturaleza puramente entrópica— de la misma manera, para la elasticidad de cizallamiento de la estructura de coagulación el módulo G_{el}, por el orden de magnitud, constituye: $G_{el} \sim nkT$, donde n es el número de partículas en una unidad de volumen que participan en el movimiento browniano (unidades cinéticamente independientes). Así, por ejemplo, en una suspensión poco concentrada de arcilla altamente dispersa para $n \approx$ varios 10^{23} partículas/m^3, tenemos que $G_{el} \sim 10^3$ N/m^2.

La deformación elástica se manifiesta también para las espumas y las emulsiones concentradas. En este caso, la magnitud de la tensión de cizallamiento viene determinada por el crecimiento de la interfase durante la deformación de las partículas. Las propiedades mecánicas de las espumas solidificadas y de otras estructuras alveolares solidiformes se determinan por su grado de dispersión, la estructura del esqueleto y el conjunto de las características mecánicas del medio de dispersión y de la fase dispersa.

La viscosidad de los **sistemas dispersos libres** poco concentrados se determina, principalmente, por la viscosidad del medio de dispersión, cuya magnitud, en dependencia de la naturaleza del medio, puede cambiar dentro de los márgenes de muchos órdenes. Por ejemplo, para los gases la viscosidad constituye 10^{-5} Pa·s (10^{-4} poise); para un amplio espectro de cuerpos liquidiformes, desde 10^{-2} hasta 10^{10} Pa·s, y para los vidrios y cuerpos sólidos, hasta $10^{15}...10^{20}$ Pa·s y más. Einstein ha demostrado que la introducción en el medio de dispersión de las partículas de la fase dispersa (de pequeña concentración, es decir, en ausencia de su interacción mutua), debido a la disipación de energía durante la rotación de las partículas en el campo de tensiones de cizallamiento del medio de dispersión, conduce al aumento de la viscosidad η, que es proporcional a la parte en volumen de la fase dispersa φ:

$$\frac{\eta-\eta_0}{\eta_0}=k\varphi, \qquad \text{(XI—16)}$$

donde η_0 es la viscosidad del medio de dispersión puro; para las partículas esféricas el coeficiente k es igual a 2,5. En otras palabras, cuando falta la interacción de las partículas, el sistema disperso con partículas isométricas se comporta como **líquido newtoniano**, pero con una viscosidad algo elevada en comparación con la del medio de dispersión.

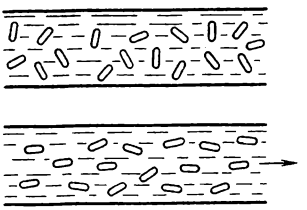


Fig. XI—8. Orientación de las partículas anisométricas en el flujo

Si las partículas de la fase dispersa son anisométricas (elipsoides, varillas, placas) o son capaces de deformarse (gotas, macromoléculas), entonces, durante el flujo del medio de dispersión, en dependencia de la naturaleza y de las dimensiones de las partículas de la fase dispersa, pueden ponerse de manifiesto distintas tendencias; las tensiones de cizallamiento, a la par de comunicar a las partículas una rotación sujeta a leyes, tienden tanto a deformar las partículas, como orientarlas de un modo determinado en el flujo; la acción orientadora es contrarrestada por la difusión rotacional de las partículas de la fase dispersa [10]. Como resultado, el grado de coorientación de las partículas depende sustancialmente de la velocidad de deformación (fig. XI—18); para velocidades pequeñas de flujo las partículas pueden, totalmente, perder la orientación, mientras que para velocidades altas pueden encontrarse coorientadas en gran medida, lo que se registra por los métodos ópticos (véase el capítulo VI). Esta circunstancia implica la variación de la viscosidad del sistema en dependencia de la velocidad de flujo (o de la tensión de cizallamiento). En este caso ya resulta insuficiente una sola característica, a saber, la viscosidad newtoniana $\eta = \tau/\dot{\gamma} = d\tau/d\dot{\gamma}$ que es una magnitud constante, y se introduce el concepto de viscosidad efectiva $\eta_{ef} = \tau/\dot{\gamma} = \eta_{ef}(\dot{\gamma})$ a la par de viscosidad diferencial $d\tau/d\dot{\gamma}$ la cual también depende, en este caso, de $\dot{\gamma}$. Para pequeñas velocidades de deformación (pequeñas tensiones de cizallamiento) la viscosidad efectiva es máxima; seguidamente, ésta, de modo paulatino, disminuye hasta cierto valor mínimo que no varía durante el aumento sucesivo de la tensión y corresponde a la fluencia del sistema con partículas totalmente orientadas en el flujo (fig. XI—19).

En otros casos, en particular, cuando las macromoléculas en el flujo experimentan considerables deformaciones (cambios de conformación), es posible

también el fenómeno inverso de crecimiento de la viscosidad efectiva con el aumento de la velocidad de fluencia. Semejantes fenómenos no pueden describirse por medio de modelos reológicos más simples con parámetros constantes. Los sistemas en los cuales se observa la dependencia entre la viscosidad y la velocidad de fluencia se denominan anómalos, o *líquidos no newtonianos*. Por lo demas, las variaciones de la viscosidad relacionadas con la orientación y la deformación de las partículas de la fase dispersa en sistemas poco concentrados (en ausencia de interacción de las partículas) habitualmente no son grandes, en todo caso, no exceden de un orden de magnitud.

De manera más ostensible varía la viscosidad de los sistema **dispersos ligados** con estructura de coagulación. En este caso se puede considerar todo un espectro de estados entre dos estados extremos del sistema: con estructura no

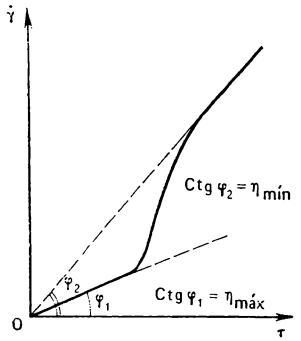


Fig. XI—19. Curva reológica de un sistema disperso libre con partículas anisométricas

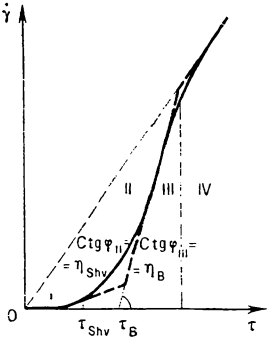


Fig. XI—20. Curva reológica completa de un sistema disperso estructurado

destruida y con la destruida por completo, y en dependencia de la tensión de cizallamiento (velocidad de fluencia) aplicada las propiedades reológicas de los sistemas dispersos estructurados pueden variar dentro de amplios límites: desde las propiedades inherentes a los cuerpos solidiformes hasta las características para los líquidos newtonianos. Esta diversidad de los comportamientos reológicos de los sistemas dispersos reales con estructura de coagulación se define, según Rebínder, mediante una *curva reológica* completa. En la fig. XI—20 se da un ejemplo de semejante dependencia $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}(\tau)$ para una suspensión de bentonita finamente dispersa. La curva permite destacar cuatro porciones características.

Para las más pequeñas tensiones de cizallamiento el sistema puede comportarse como solidiforme con alta viscosidad (modelo de Kelvin, porción I): las investigaciones de las propiedades de relajación de las estructuras de coagulación que se engendran en tales dispersiones acuosas moderadamente concentradas de arcillas bentoníticas permitieron establecer que para pequeñas tensiones de cizallamiento se observa el efecto elástico residual relacionado con la orientación mutua de las partículas anisométricas capaces de participar en el movimiento térmico (es decir, que tienen naturaleza entrópica). Los altos valores de la viscosidad se deben al trasiego del medio de dispersión desde las células cuyo tamaño disminuye a las vecinas a través de los huelgos estrechos y al deslizamiento de las partículas unas respecto a las otras.

Cuando la tensión de cizallamiento alcanza cierto valor τ^*_{Shv} llega el turno de la zona del lento flujo viscoplástico —fluencia (según Shvédov)— en el sistema con la estructura «casi no destruida» (porción II) (véase la fig. XI—20).

En esta parte la dislocación se efectúa a costa del proceso fluctuante de destrucción y de la subsiguiente restitución de los contactos de coagulación, el cual, bajo la acción de las tensiones aplicadas desde fuera adquiere directividad. Este mecanismo de fluencia puede analizarse por analogía con las representaciones, desarrolladas por Frenkel y Eyring, acerca del mecanismo de fluencia de los líquidos.

Como resultado del movimiento browniano las partículas agregadas en una estructura de coagulación única experimentan oscilaciones respecto a su posición en los contactos. Por efecto de fluctuaciones térmicas algunos contactos se destruyen, pero en este caso se engendran contactos entre las partículas en otros lugares. En término medio, el número de contactos en una estructura conformada queda constante en el tiempo y próximo al máximo. Cuando no actúa la tensión de cizallamiento, la destrucción y el restablecimiento de los contactos en cualquier sección resultan equiprobables por todas las direcciones. En cambio, cuando se aplica el campo exterior de tensiones, la destrucción y el restablecimiento de los contactos adquieren directividad, y se observa una lenta dislocación macroscópica, es decir, fluencia. La fluencia tiene lugar en cierto intervalo de valores τ para los cuales, en la práctica, se conserva un número igual y relativamente pequeño de contactos que se destruyen y que se restablecen. Esta porción II, o sea, la zona de fluencia del sistema (según Shvédov), puede describirse (al igual que la siguiente porción III) por medio del modelo de flujo viscoplástico con la pequeña tensión de cizallamiento límite τ_{Shv} y la viscosidad diferencial η_{Shv} muy alta:

$$\tau - \tau^*_{Shv} = \eta_{Shv}\dot{\gamma}, \qquad \text{(XI—17)}$$

aquí η_{Shv} es la cotangente del ángulo de inclinación φ_{II} de la curva en la porción II respecto al eje de abscisas. Respectivamente, también la viscosidad variable (efectiva)

$$\eta_{ef} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \eta_{Shv}\frac{1}{1-(\tau^*_{Shv}/\tau)}$$

tiene en esta porción valores muy altos.

En totalidad, para las porciones I y II que corresponden a pequeñas tensiones de cizallamiento son características pequeñas deformaciones γ del orden de fracciones del uno por ciento.

Al alcanzar cierta magnitud de tensión de cizallamiento τ^*_B, el equilibrio entre la destrucción y el restablecimiento de los contactos se desplaza en el sentido de destrucción, y con tanta mayor fuerza cuanto más alto es el valor de τ. A esta zona de flujo del sistema que se destruye enérgicamente le corresponde la porción III del flujo viscoplástico que se puede describir mediante el modelo de Bingham con valores sustancialmente distintos de los parámetros: la tensión límite de cizallamiento τ^*_B relativamente mayor y la viscosidad diferencial de Bingham η_B no alta:

$$\tau - \tau^*_B = \eta_B\dot{\gamma}. \qquad \text{(XI—18)}$$

La magnitud τ^*_B, la tensión límite de cizallamiento de Bingham que corresponde al comienzo de la destrucción intensa de la estructura, puede considerarse como característica de su resistencia (para el cizallamiento).

El desplazamiento del equilibrio en la dirección de destrucción de los contactos conduce a la disminución de la viscosidad efectiva:

$$\eta_{ef} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \eta_B\frac{1}{1-(\tau^*_B/\tau)}$$

(a veces, en muchos órdenes). Después de la total destrucción de la estructura, el sistema disperso en las condiciones de flujo laminar acusa las propiedades del líquido newtoniano (porción IV), cuya viscosidad $\eta_{mín}$, sin embargo, resulta elevada en comparación con la viscosidad del medio de dispersión en un grado mayor que debe estar en correspondencia con la ecuación de Einstein (por cuanto la concentración no es muy pequeña y las partículas entran en interacción). Con el subsiguiente aumento de la tensión de cizallamiento se observa una desviación con respecto a la ecuación de Newton relacionada con la aparición de la turbulencia. La aparición temprana del flujo turbulento en algunos casos impide que se realice la porción IV.

La curva reológica completa puede representarse en forma de dependencia de la viscosidad efectiva $\eta_{ef} = \tau/\gamma$ respecto a la tensión de cizallamiento τ

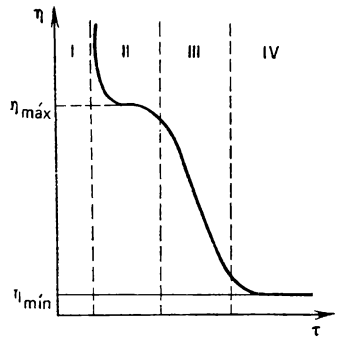


Fig. XI—21. Curva reológica total en coordenadas $\eta - \tau$

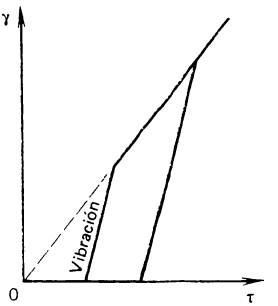


Fig. XI—22. Influencia de las acciones vibracionales sobre las propiedades reológicas de un sistema disperso estructurado

(fig. XI—21); el valor $\eta_{mín}$ corresponde a la viscosidad del sistema con la estructura destruida totalmente. Para las suspensiones examinadas de las arcillas bentoníticas los valores de la viscosidad efectiva varían en los límites de varios órdenes, por ejemplo, desde 10^6 Pa·s hasta $\eta_{mín} \sim 10^{-2}$ Pa·s.

Las características reológicas de los sistemas dispersos estructurados pueden variar sustancialmente en las condiciones de acciones vibracionales. La vibración, contribuyendo a la destrucción de los contactos entre las partículas, conduce a la dilución del sistema a tensiones de cizallamiento más bajas. Como resultado, la curva de dependencia $\dot{\gamma}(\tau)$ se desplaza a la izquierda (fig. XI—22). En la técnica moderna las acciones vibracionales, como se ha señalado antes, se utilizan ampliamente para gobernar las propiedades reológicas de los diversos sistemas dispersos: las suspensiones concentradas, pastas y polvos.

Hemos analizado un ejemplo típico de comportamiento reológico tixotrópico del sistema disperso estructurado. Este depende en gran medida del hecho de en qué dirección está desplazado el equilibrio de los procesos de destrucción y de restablecimiento de los contactos entre las partículas. Por cuanto la velocidad de restablecimiento de los contactos está relacionada con el movimiento browniano de las partículas la misma es finita, y el establecimiento del equilibrio mencionado requiere un lapso determinado. Respectivamente, el restablecimiento tixotrópico espontáneo de la estructura después de la destrucción mecánica se opera en función del tiempo. Debido a la total destrucción de la estructura en la porción IV, su resistencia mecánica —la tensión límite de cizallamiento τ^*— cae bruscamente (en el límite, hasta cero), y el sistema adquiere propiedadaes «liquidiformes» muy manifiestas.

El sistema que se deja en reposo con el tiempo restituye su resistencia mecánica, es decir, las propiedades solidiformes (fig. XI—23). En este caso, el valor de la resistencia mecánica (el de la tensión límite de cizallamiento τ^*) de la estructura totalmente restablecida no depende del número de ciclos de su destrucción. El tiempo necesario para el total restablecimiento tixotrópico de la estructura destruida anteriormente por completo se denomina *período de tixotropía* t_t. Los ensayos del sistema se pueden llevar a cabo también en las condiciones en las cuales falta tiempo para que se establezca el equilibrio dinámico entre los procesos de destrucción y de restablecimiento de los contactos; en este caso, las propiedades mecánicas del sistema dependerán de en qué etapa de su existencia se efectúan las mediciones: durante la destrucción total o parcial de la estructura, inmediatamente después de la destrucción o al pasar cierto tiempo.

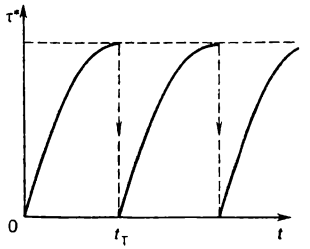


Fig. XI—23. Variación de la tensión límite de cizallamiento τ^* en función del tiempo t de restablecimiento de la estructura tixotrópica

En la práctica del trabajo con los sistemas tixotrópicos se utilizan a veces no los valores de equilibrio («verdaderos») de las características reológicas, sino ciertos valores convencionales («aparentes»), por ejemplo, para el tiempo prefijado después de la total destrucción de una estructura tixotrópicamente reversible. En algunos casos, para alcanzar el equilibrio entre los procesos de destrucción y de restablecimiento de los contactos es necesaria una deformación muy prolongada del sistema a velocidad constante, lo que no siempre se logra realizar en el experimento de laboratorio, sin hablar ya de las condiciones prácticas[1]).

El análisis de la curva reológica completa demuestra cómo el comportamiento mecánico muy complicado del sistema puede descomponerse en varias porciones, representándose en cada una de éstas por un modelo simple que utiliza tan sólo uno o dos parámetros constantes. En este caso, los fenómenos diferentes por su mecanismo molecular: la fluencia (según Shvédov) y el flujo viscoplástico (según Bingham) se pueden describir por un mismo modelo, pero con parámetros sustancialmente distintos. El papel universal de la macrorreología consiste, precisamente, en esta descomposición del comportamiento complejo en un número limitado de comportamientos simples que tienen características cuantitativas concretas. A su vez, el esclarecimiento del mecanismo de cada uno de estos comportamientos elementales requiere, como hemos visto, la utilización de ideas cinético-moleculares y puede caracterizarse como enfoque microrreológico.

El papel que pertenece a los sistemas dispersos tixotrópicos en la técnica y en la naturaleza es extraordinariamente grande. Citemos tan sólo algunos ejemplos. Las propiedades tixotrópicas de las arcillas bentoníticas condicionan el empleo de las suspensiones arcillosas como componente principal de las disoluciones lavadoras en la industria de extracción del petróleo. Durante el trabajo de la barrena estas disoluciones se comportan como líquidos típicos; el flujo de disolución lavadora inyectada al pozo arrastra hacia la superficie las partículas (de dispersión gruesa) de la roca perforada. Durante la parada de

[1]) Métodos e instrumentos que se utilizan en las investigaciones reológicas están descritos en las guías para los trabajos prácticos. Véase también [2, 4, 13].

la barrena (por ejemplo, cuando es necesario alargar los tubos) surge el peligro de una precipitación rápida, de sedimentación, de la roca perforada y, como resultado, de agarrotamiento de la barrena, es decir, de una avería grave. Las propiedades tixotrópicas de la suspensión arcillosa altamente dispersa aseguran la aparición de la estructura de coagulación que retiene en su retículo las partículas de la roca y, con ello, impiden su sedimentación. Al reanudarse el trabajo de la barrena, la estructura de coagulación de las partículas arcillosas se destruye con facilidad, y el sistema vuelve a adquirir las propiedades líquidiformes. Al mismo tiempo, la consideración de las propiedades tixotrópicas de los suelos, en particular, de los terrenos arcillosos inundados, es de extraordinaria importancia durante la elaboración de las especificaciones y la realización de la construcción de edificios y el tendido de puentes y caminos.

Las propiedades de las dispersiones de los diferentes materiales arcillosos y los caminos de su gobierno durante la regulación de la composición del medio y la introducción de las sustancias tensoactivas se estudian multilateralmente en los trabajos de una serie de grandes escuelas científicas [14—17].

Las propiedades tixotrópicas de la estructura de los pigmentos en las pinturas al óleo determinan las propiedades técnicas de este material tan ampliamente utilizado: la agitación asegura la destrucción de la estructura de coagulación del pigmento y la fácil movilidad del material y, con ello, la posibilidad de aplicarlo en forma de capa fina necesaria, en tanto que el rápido restablecimiento de la estructura impide el escurrimiento de la pintura desde la superficie vertical. Las leyes generales de formación de estructuras se deben tomar necesariamente en consideración también al introducir rellenos en los cauchos y en otros materiales polímeros. Si la tarea consiste en alcanzar una alta resistencia mecánica y dureza del material (en detrimento de su elasticidad), es ventajoso utilizar la mayor proporción posible de relleno, es decir, empaquetar las partículas de modo más compacto. Con este fin, a su vez, es preciso impedir la aparición de una red espacial porosa de partículas, o sea, debilitar su adhesión entre las partículas y la matriz. Por cuanto el relleno, de ordinario, viene representado por las partículas con estructura polar, mientras que la matriz es una sustancia no polar o poco polar, el objetivo planteado se consigue por introducción de tales sustancias tensoactivas cuya adsorción (quimiosorción) en la superficie de las partículas asegura su máxima «aceitación» (hidrofobización), es decir, la más completa liofilización del sistema; para las partículas de los aluminosilicatos y otros minerales ácidos se puede tratar de sustancias tensoactivas catiónicas (en suficiente concentración).

Ahora bien, si se plantea la tarea de conservar una elasticidad considerable, el relleno debe ser moderado, con la formación de una red más o menos porosa de partículas del relleno. En este caso es precisa una regulación muy fina de las fuerzas de cohesión entre las partículas del relleno. En efecto, cuando la liofilización del sistema es alta (debilitamiento excesivo de adhesión de las partículas) el relleno se sedimenta, lo que da lugar a la heterogeneidad ostensible del material. Sin embargo, también en el caso de que se conserva la excesiva liofobia (adhesión fuerte de las partículas) el material resultará marcadamente heterogéneo debido a la agregación del relleno, debido a que éste se aterrona. Por consiguiente, el grado de hidrofobización de las partículas y, con ello, la concentración de las sustancias tensoactivas deben tener cierto valor medio. A. B. Taubman demostró que las condiciones óptimas para la estructuración se consiguen si la adsorción, en promedio, constituye, aproximadamente, la mitad de la monocapa (capa monomolecular). Este ejemplo ilustra de modo evidente el papel universal de las sustancias tensoactivas en la resolución de los

problemas de regulación fina de la adhesión de las partículas de las fases dispersas y, como resultado, de las propiedades estructurales y reológicas (mecánicas) de los sistemas y materiales dispersos.

§ 4. Fenómenos físico-químicos en los procesos de deformación y destrucción de los sólidos. Efecto Rebínder

Los párrafos anteriores de este capítulo se han dedicado, principalmente, a la influencia del conjunto de factores físico-químicos (en primer término, de las interacciones en los límites de separación de las fases) sobre las propiedades mecánicas (reológicas) de los sistemas dispersos estructurados en los cuales las partículas de la fase dispersa forman retículos espaciales característicos.

Pasemos ahora a otro problema importante, el del estudio del papel que juega la interacción físico-química de los **sólidos continuos** con el medio en los procesos de deformación y destrucción. A este ámbito pertenecen los diversos efectos descubiertos por Rebínder encaminados a facilitar el flujo plástico y disminuir la resistencia mecánica de los sólidos a causa de la influencia físico-química reversible del medio: disminución de la energía superficial específica libre de los sólidos y, como consecuencia de ello, disminución del trabajo de formación de nuevas superficies en los procesos de deformación y de destrucción. Las particularidades distintivas de estos fenómenos que en las publicaciones científicas del mundo recibieron el nombre de *efecto Rebínder*, consisten en que éstas, por regla general, se observan durante la **acción conjunta** del medio y de determinadas tensiones mecánicas, cuando la disminución de la energía superficial no implica en sí el desarrollo de una nueva superficie, sino «ayuda» tan sólo a la acción de las fuerzas exteriores[1]).

Cuando se habla sobre la reversibilidad del efecto Rebínder, se tiene en cuenta la existencia de un límite termodinámicamente estable entre la fase sólida y el medio (recíprocamente saturados), así como la desaparición de los efectos considerados al eliminar el medio, por ejemplo, mediante la evaporación. Estas particularidades determinan la diferencia sustancial del efecto Rebínder con respecto a la acción corrosiva del medio. Al mismo tiempo, conviene señalar de inmediato que aquí no se pueden trazar límites nítidos. El concepto de «destrucción» abarca un espectro muy amplio de procesos: los casos idealizados de destrucción puramente mecánica, por una parte, y de procesos puramente corrosivos (o de disolución), por otra, se encuentra —considerándolo de modo convencional— «por los extremos», en tanto que las «posiciones intermedias» corresponden al efecto Rebínder, es decir, a la disminución de la resistencia mecánica debida a la adsorción (y a la quimiosorción), a la corrosión bajo la tensión, a la fatiga por corrosión, etc. En estos fenómenos se combinan en proporciones determinadas el trabajo mecánico de las fuerzas y la interacción química (físico-química) con el medio.

En dependencia de la naturaleza del medio y la del cuerpo sólido, así como debido a las condiciones de acción del medio (véase más adelante), los efectos considerados del influjo físico-químico (de adsorción) reversible del medio pueden manifestarse en distinto grado y en diversas formas: en la disminución de la resistencia mecánica (hasta las condiciones que se aproximan

---

[1]) Solamente con una disminución muy fuerte de la tensión superficial hasta valores que se acercan al valor crítico determinado por la condición $\sigma \leqslant \sigma_c = \beta' kT/d^2$ (IV—13), donde d es el tamaño de la partícula, es posible la dispersión espontánea del sistema en ausencia de acciones mecánicas exteriores.

a la dispersión espontánea) o bien en la facilitación de la deformación plástica del sólido (plastificación adsortiva). La posibilidad, la forma y la intensidad de desarrollo de los procesos de la acción adsortiva del medio sobre las propiedades mecánicas de los sólidos vienen determinadas por una serie de factores los cuales se pueden dividir en tres grupos.

I. Naturaleza química del medio y del cuerpo sólido, es decir, carácter de las fuerzas que actúan entre las moléculas (átomos) de ambas fases y, particularmente, en la superficie de su separación.

II. Estructura real (de defectos) del sólido que se determina por la cantidad y el carácter de los defectos, incluyendo el tamaño de los granos, la existencia y las dimensiones de las microgrietas gérmenes, etc.

III. Condiciones de realización de la deformación y de la destrucción del sólido, incluyendo la temperatura, el tipo y la intensidad del estado de tensión (es decir, el método de aplicación y la magnitud de las acciones mecánicas exteriores), la cantidad y el estado de fase del medio, la duración de su contacto con el sólido.

Analicemos, preferentemente, el papel de los factores del primer grupo en relación con la forma más brillante de manifestación del efecto Rebinder: —la brusca disminución adsortiva de la resistencia mecánica— deteniéndonos tan sólo brevemente en el papel de la estructura de los sólidos y las condiciones de su deformación, así como en los posibles caminos de utilización de estos efectos y en los métodos de prevención de su acción nociva[1]).

4.1. Influencia de la naturaleza química del sólido y del medio sobre la manifestación de la disminución adsortiva de la resistencia mecánica

Consideremos la magnitud de la energía superficial interfacial como parámetro básico que caracteriza la interacción del cuerpo y del medio y que se determina por su composición química. El análisis simplificado que sigue da la posibilidad de obtener la relación entre la resistencia mecánica y la energía superficial para un cuerpo que tiene defecto en forma de microgrieta.

Examinemos un cuerpo sólido, una placa (fig. XI—24) de espesor unitario a la cual se aplica la tensión de tracción p (en N/m^2)[2]). De conformidad con la ley de Hooke, la deformación elástica del cuerpo da lugar a la acumulación en éste de energía elástica con la densidad igual a

$$W_{el} = \frac{p^2}{2E},$$

donde E es el módulo de Young. Supongamos que en el cuerpo se produce una grieta pasante (corte) de longitud l; en este caso, en una parte del volumen del

[1]) A continuación se exponen datos obtenidos en este campo de acuerdo con los resultados de las investigaciones realizadas en el Instrutito de Química Física de la Academia de Ciencias de la URSS y en la Universidad Estatal de Moscú [18—20], así como [21—26].

[2]) En los párrafos anteriores de este capítulo, al examinar las propiedades mecánicas de los sistemas dispersos los cuales, preferentemente, eran capaces de manifestar el flujo viscoplástico, se tenía en cuenta —como suele adoptarse en la reología— el estado de tensión de cizallamiento a que se referían, precisamente, los parámetros G, η, τ^* (la resistencia mecánica de tales sistemas se identifica, en este caso, con la tensión crítica de cizallamiento). Ahora, al pasar al comportamiento mecánico de los cuerpos sólidos compactos y, predominantemente, elastofrágiles, es más racional proceder al análisis del estado de tensión de la tracción uniaxial, utilizando en lugar de la tensión de cizallamiento τ la tensión de tracción p; en lugar del módulo de cizallamiento G, el módulo de Young E, y como característica de la resistencia mecánica P_c la resistencia al desprendimiento.

cuerpo tiene lugar la disminución de la deformación elástica y, respectivamente, la disminución de la densidad de la energía elástica W_{el}. En rasgos aproximados, se puede considerar que semejante relajación de las tensiones ocurre en la zona con las dimensiones del orden de l (fig. XI—24), es decir, la disminución de la energía elástica reservada en el cuerpo es proporcional al cuadrado del tamaño de la grieta:

$$\Delta\mathcal{F}_{el} \sim -\frac{p^2 l^2}{2E}. \qquad \text{(XI—21)}$$

Al mismo tiempo, la abertura de la grieta viene acompañada de aumento de la energía superficial como consecuencia de la formación de una nueva interfase con el área proporcional a la longitud duplicada de la grieta. De este modo, la dependencia entre la energía libre del sistema y el tamaño de la grieta tiene la siguiente forma:

$$\Delta\mathcal{F} \sim 2\sigma l - \frac{p^2 l^2}{2E}, \qquad \text{(XI—22)}$$

es decir, durante la formación de la grieta —del «germen de destrucción» del cuerpo— al igual que, en general, durante la formación de gérmenes de una

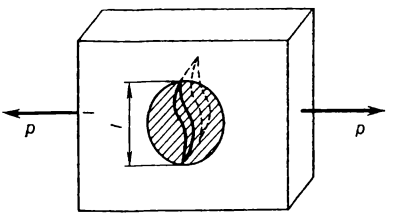


Fig. XI—24. Esquema explicativo para el cálculo del tamaño crítico de la grieta

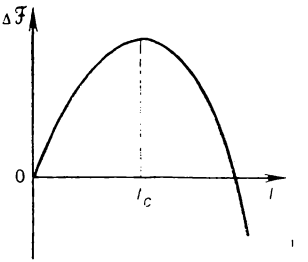


Fig. XI—25. Variación de la energía libre excesiva del sistema en función de la longitud de la grieta

nueva fase, la magnitud de la energía libre $\Delta\mathcal{F}$ pasa por un máximo (véase la fig. XI—25); a este máximo de energía libre corresponde el tamaño crítico de la grieta igual a

$$l_c \sim \frac{\sigma E}{p^2}. \qquad \text{(XI—23)}$$

Las grietas con un tamaño mayor que el crítico l_c son inestables y aumentan espontáneamente sus dimensiones lo que conduce a la formación de una gota macroscópica y a la destrucción del cuerpo. Las grietas de tamaño menor que el crítico deben tender a disminuir sus dimensiones («curarse»); sin embargo, en los cuerpos sólidos reales, a causa de la pequeña velocidad de los procesos de difusión, la adsorción de las impurezas (por ejemplo, de oxígeno en el caso de los metales), los cambios irreversibles de la forma de las paredes de la grieta como resultado de las deformaciones plásticas, etc., semejante «curación» de las microgrietas se puede observar tan sólo en condiciones excepcionales (por ejemplo, durante la exfoliación de la mica en el alto vacío).

La expresión (XI—23) puede representarse también en la forma

$$P_0 \sim \left(\frac{\sigma E}{l}\right)^{1/2}. \qquad \text{(XI—24)}$$

Conforme a esta relación obtenida por primera vez por Griffith y que lleva su nombre, la resistencia mecánica real P_0 del cuerpo sólido (elastofrágil) que tiene una grieta de tamaño l es proporcional a la raíz cuadrada de la magnitud de la energía superficial e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la longitud de la grieta. Tomando en consideración la expresión expuesta en el capítulo I para la resistencia mecánica «teórica» de un sólido ideal, tenemos:

$$P_{id} \approx \frac{\sigma}{b} \approx E \approx \sqrt{\frac{\sigma E}{b}}, \qquad \text{(XI—25)}$$

y la **ecuación de Griffith** puede representarse también en la forma

$$\frac{P_0}{P_{id}} \sim \left(\frac{b}{l}\right)^{1/2}. \qquad \text{(XI—26)}$$

De este modo, la relación entre las resistencias mecánicas real e ideal de un cuerpo sólido viene determinada por la entre las dimensiones de las moléculas (o la distancia interatómica) b y las dimensiones del defecto.

El esquema examinado de pérdida por la grieta de la estabilidad bajo la acción de las tensiones de tracción exteriores es válido solamente en el caso de destrucción idealmente frágil del sólido. En relación con el análisis de la función que las condiciones de deformación y de estructura del cuerpo sólido desempeñan en la manifestación del efecto Rebínder, los conceptos sobre el particular vienen generalizados, a continuación, con arreglo a los cuerpos en los cuales la destrucción se acompaña de deformación plástica considerable; allí también se toca el problema sobre la naturaleza y las condiciones de aparición de microgrietas gérmenes.

La ecuación de Griffith puede utilizarse para comparar la disminución de la energía superficial $\Delta\sigma$ y de la resistencia mecánica ΔP de los cuerpos sólidos de distinta naturaleza bajo la acción de medios adsortivo-activos. Como señaló Rebínder, la máxima disminución de la resistencia mecánica del sólido debe tener lugar durante su contacto con el medio líquido afín, próximo al cuerpo que se deforma por el carácter de las interacciones atómicas. Examinemos algunos ejemplos típicos que ilustran la relación entre la disminución de la energía superficial y la de la resistencia mecánica en presencia de medios adsortivo-activos para los sólidos de distinta naturaleza.

Cristales iónicos. Una ocasión oportuna para estudiar la relación entre la disminución de la energía superficial y la de la resistencia mecánica nos la ofrecen los cuerpos porosos altamente dispersos con la interfase desarrollada, por ejemplo, la estructura altamente dispersa del hidróxido de magnesio que se obtiene durante la solidificación por hidratación del óxido de magnesio (véase el § 2 del presente capítulo). La alta superficie específica de esta estructura (decenas de m^2/g) permite medir directamente (por el método ponderal) la adsorción de los vapores; así, por ejemplo, durante la adsorción del vapor de agua una monocapa corresponde al aumento de la masa de la muestra igual a 1%, aproximadamente. Al determinar con este método la variación de la adsorción con la presión del vapor de agua $\Gamma(p_{H_2O})$, es posible evaluar la disminución de la energía superficial $\Delta\sigma$ con la ayuda de la ecuación de Gibbs en la forma (II—10):

$$-\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = RT \int_0^{p'} \Gamma \, d \ln p_{H_2O}. \qquad \text{(XI—27)}$$

Puesto que semejantes cuerpos experimentan destrucción frágil, la utilización de la ecuación de Griffith (XI—24) da la siguiente relación entre la

resistencia mecánica de las muestras secas P_0 y la de aquellas que adsorbieron la humedad P_A:

$$\frac{P_0^2 - P_A^2}{P_0^2} = -\frac{\Delta\sigma}{\sigma_0}. \qquad \text{(XI—28)}$$

En efecto (fig. XI—26), en coordenadas correspondientes los puntos experimentales caen en la recta que pasa por el origen de coordenadas; en este caso, para σ_0 se obtiene un valor completamente adecuado de cerca de 300 mJ/m². Experimentos especiales con la utilización de la resonancia magnética nuclear confirmaron que, en este caso, la fase líquida del agua que hubiera podido provocar la disolución de los contactos entre las partículas estaba ausente, es decir, que la disminución de la resistencia mecánica estaba relacionada, precisamente, con la acción de la capa de adsorción del agua. Así, pues, estas investigaciones sir-

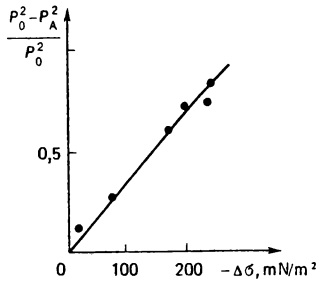


Fig. XI—26. Comparación de las disminuciones de la resistencia mecánica y de la energía superficial de la estructura dispersa porosa del hidróxido de magnesio durante la adsorción del vapor de agua [19, 20]

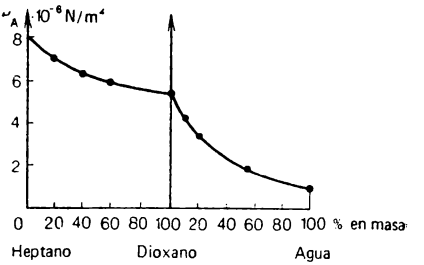


Fig. XI—27. Influencia del medio sobre la resistencia mecánica de los policristales de cloruro de potasio [19, 20]

ven de confirmación cuantitativa de las ideas acerca de la naturaleza adsortiva de los efectos de disminución de la resistencia mecánica que analizamos.

Al mismo tiempo, la disminución de la energía superficial del sólido se produce no solamente durante la adsorción de los vapores: en igual medida o, incluso, mayor, este fenómeno tiene lugar también durante la condensación capilar con la transición continua hacia el contacto del cuerpo sólido con la fase líquida volumétrica; de conformidad con ello, los efectos de disminución de la resistencia mecánica de los sólidos como consecuencia de la disminución de su energía superficial durante el contacto con la fase líquida también se incluye, habitualmente, en el concepto generalizado de disminución adsortiva de la resistencia mecánica.

Tratándose de cristales iónicos, estos medios afines capaces de provocar una fuerte disminución de la resistencia mecánica son diversos líquidos polares y, en primer lugar, el agua, así como las disoluciones acuosas y las masas fundidas de sales. La significación de la «afinidad» del medio en la disminución de la resistencia mecánica de los cristales iónicos se ilustra de modo patente en la fig. XI—27 en que se dan los resultados de investigación de la influencia ejercida por los medios de diferente naturaleza sobre la resistencia mecánica de las muestras policristalinas de cloruro de potasio. La utilización del medio de polaridad intermedia —del dioxano— dio la posibilidad de cambiar en estos experimentos, ininterrumpidamente, el carácter del medio, desde uno por completo no polar (heptano) hasta el agua, obteniéndose las isotermas de resistencia mecánica: las dependencias de la resistencia mecánica respecto a la

oncentración P (c). En estos experimentos se llevó a cabo la destrucción frágil e las muestras, y la ecuación de Griffith resultó aplicable, es decir

$$P_A \backsim \sigma^{1/2} \quad \text{y} \quad \frac{d\sigma}{dc} = \left(\frac{2P_A\sigma_0}{P_0^2}\right)\frac{dP_A}{dc}.$$

Valiéndose de la ecuación de Gibbs (II—6) es posible pasar desde la isoerma de resistencia mecánica P_A (c) hacia la isoterma de adsorción Γ (c):

$$\Gamma = -\frac{2P_A c\sigma_0}{PTP_0^2}\frac{dP_A}{dc}. \qquad \text{(XI—29)}$$

La relación obtenida permite evaluar la adsorción límite (véase el § 2 del capítulo II) y el área por molécula s_{mol} en la capa de adsorción en la superficie

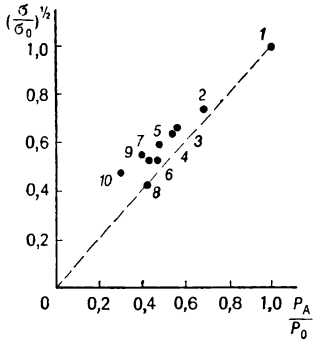


Fig. XI—28. Comparación de las disminuciones de la energía superficial y de la resistencia mecánica de monocristales de naftaleno en los medios de distinta polaridad: *1*, agua; *2*, metanol; *3*, etanol, *4*, propanol; *5*, tetraclorometano; *6*, heptano; *7*, triclorometano; *8*, benceno; *9*, butanol; *10*, diclorometano [19, 20]

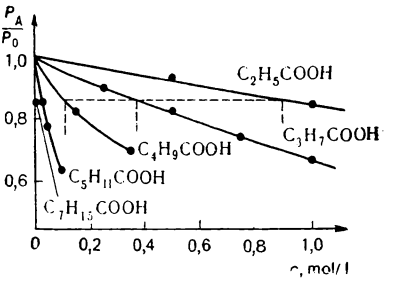


Fig. XI—29. Isotermas de disminución adsortiva de la resistencia mecánica de los monocristales de naftaleno en disoluciones acuosas de sustancias tensoactivas

de nueva formación; estas evaluaciones proporcionan el orden correcto de la magnitud s_{mol} lo cual, a su vez, confirma la aplicabilidad de los conceptos de adsorción para la descripción de la disminución de la resistencia mecánica de los sólidos en los medios líquidos.

De acuerdo con los datos de N. V. Pertsov, las masas fundidas de diferentes óxidos y silicatos provocan una fuerte disminución de la resistencia mecánica de las rocas que, en su mayoría, son compuestos iónicos; estos resultados dan la posibilidad de comprender la naturaleza de una serie de fenómenos geológicos (véase más tarde).

Los **cristales moleculares** también presentan amplias posibilidades para estudiar la influencia de la composición del medio líquido sobre la disminución de la resistencia mecánica del sólido. Así, por ejemplo, para las sustancias no polares, digamos, para los hidrocarburos sólidos, los máximos efectos de disminución de la resistencia mecánica se ponen de manifiesto bajo la acción de los medios no polares líquidos, en tanto que, a medida que aumenta la polaridad del medio, tiene lugar el aumento de la energía interfacial y el debilitamiento de los efectos de disminución de la resistencia mecánica. Esto se ilustra en la fig. XI—28 en la cual, en coordenadas correspondientes a la ecuación de Griffith, se comparan las relaciones de las resistencias mecánicas de las muestras puras de naftaleno P_0 y, en presencia del medio, P_A, y de los valores co-

rrespondientes de la energía interfacial σ_0 y σ_A; la energía superficial se determinaba por exfoliación de los monocristales de naftaleno basándose en el método de Obreímov—Guilman (véase el § 4 del capítulo I). Los experimentos con las disoluciones acuosas de sustancias tensoactivas típicas (alcoholes y ácidos de la serie grasa) demostraron que en estas condiciones se observa la regla de Duclaux—Traube (véase el § 2 del capítulo II): una disminución igual de la resistencia mecánica de las muestras de naftaleno se observa para cada homólogo subsiguiente con una concentración de 3 a 3,5 veces menor que para el anterior (fig. XI—29).

Para las sustancias macromoleculares también se observa la disminución de la resistencia mecánica en los medios de polaridad correspondiente; en este caso, para los materiales polímeros no polares (por ejemplo, polietileno) el

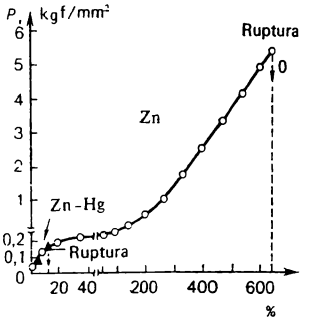


Fig. XI—30. Influencia del mercurio líquido sobre la variación de las tensiones de tracción P en función del grado de deformación ε, % para los monocristales de cinc [19, 20]

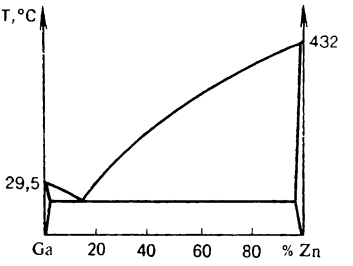


Fig. XI—31. Diagrama de estado del sistema Zn—Ga

crecimiento de la polaridad del medio provoca la reducción del grado de disminución de la resistencia mecánica, mientras que para los materiales polares (polimetilmetacrilato), por el contrario, la caída de la resistencia mecánica se intensifica con el crecimiento de la polaridad del medio. Es interesante el hecho de que la disminución de la resistencia mecánica se observe incluso para los polímeros tan extremadamente inactivos desde el punto de vista químico como el tetrafluoretileno (en presencia de hidrocarburos, incluyendo los aceites lubricantes y los combustibles, en particular, en las condiciones de cargas de fatiga cíclicas).

Con respecto a los **metales y a algunos cristales covalentes**, como medios sumamente activos intervienen los metales líquidos. Aquí, pueden manifestarse con especial nitidez los efectos de disminución adsortiva de la resistencia mecánica; sirve de ejemplo característico la influencia de una película fina de mercurio sobre las propiedades mecánicas de los monocristales de cinc (fig. XI—30). Los monocristales puros pueden dilatarse a centenares de tantos por ciento, convirtiéndose en este caso en una banda estrecha. A medida que progresa la deformación se acrecienta el esfuerzo que es necesario aplicar a la muestra para asegurar la ulterior alteración de la forma (este crecimiento de la tensión del flujo plástico a medida que aumenta la deformación, relacionado con el incremento de la densidad de los defectos en el cristal se denomina endurecimiento mecánico, o acritud; compárese la observación acerca de la dependencia $\tau^* = \tau^*(\gamma)$ en el § 2). Solamente a tensiones considerables del orden de varios kilogramos por milímetro cuadrado (10^7 N/m^2) y el alargamiento de los crista-

es en varias veces éstos se rompen. La aplicación del mercuiro cambia bruscamente el comportamiento de los monocristales: ya después de la deformación de cerca de 10% se produce la rotura de las muestras con el corte frágil bien expreso en el plano de exfoliación (plano de la base (0001)), y la tensión de rotura constituye tan sólo centenares de gramos por milímetro cuadrado (10^6 N/m^2).

De conformidad con lo expuesto en el § 1 del capítulo III, el grado de disminución de la energía superficial del metal sólido en contacto con la masa fundida de otro metal con punto de fusión más bajo se determina en una medida considerable por la magnitud de la energía de mezclado u_0 de los componentes del sistema; precisamente para pequeños (del orden de kT) valores positivos de la energía de mezclado u_0 se puede esperar una disminución fuerte de la energía superficial. A ello le corresponden, a su vez, los diagramas eutécticos simples de los sistemas binarios (fig. XI—31). En efecto, de acuerdo con las observaciones de N. V. Pertsov y P. A. Rebínder, es para los sistemas con diagramas de estado de tipo eutéctico simple donde con mayor frecuencia se encuentran los efectos fuertes de disminución adsortiva de la resistencia mecánica. Esta ley general sirve de base para predecir la posibilidad de los efectos de adsorción y elegir los medios adsortivo-activos para diferentes cuerpos sólidos. En plena correspondencia con la regla mencionada los efectos de disminución de la resistencia mecánica se ponen de manifiesto en los siguientes sistemas: Zn—Hg, Zn—Ga, Cd—Ga, Al—Ga, Cu—Bi, Fe—Zn, Ti—Cd, Ge—Au y otros.

4.2. La función de la estructura real del sólido y de las condiciones exteriores en la manifestación de los efectos de influencia adsortiva del medio sobre las propiedades mecánicas de los sólidos

Al examinar las condiciones de destrucción de un cuerpo sólido real se ha mencionado ya el importante parámetro estructural que determina la resistencia mecánica del sólido, a saber, el tamaño de la grieta-germen de destrucción l_c que entra en la ecuación de Griffith. En una serie de casos, particularmente, durante la destrucción de cuerpos frágiles, por ejemplo, de vidrio, estas microgrietas gérmenes pueden de antemano, antes de aplicar la carga, encontrarse en el cuerpo sólido; las más de las veces su aparición está relacionada con los defectos de la superficie, por ejemplo, con rasguños. En los cuerpos porosos los defectos evidentes son los poros, con la particularidad de que durante la destrucción el papel determinante pertenece a lo más grandes entre éstos, lo que está en correspondencia con la fórmula de Griffith. Sin embargo, también en ausencia de cavidades evidentes, en el material heterogéneo real existen, como regla, límites debilitados entre las partículas de las fases diferentes, especial, cuando hay rellenos frágiles, así como otras micro y macroheterogeneidades; en este caso, sus dimensiones determinan el valor eficaz del parámetro en el denominador de la fórmula de Griffith.

En los cuerpos con capacidad de flujo plástico (en los metales) estos defectos peligrosos pueden engendrarse —si no están presentes en estado inicial— en la etapa de deformación plástica inicial del cuerpo (para los monocristales de cinc mencionados, en el curso de alargamiento en 10% que precede a la destrucción frágil de las muestras cubiertas de mercurio).

La deformación plástica de los sólidos cristalinos está relacionada con la aparición y el desplazamiento en su volumen de especiales defectos lineales que se denominan *dislocaciones* (véase el § 4 del capítulo IV). La dislocación separa en el plano de deslizamiento la parte del cristal en que tuvo lugar el desplazamiento de los átomos en una distancia inter-

atómica de aquella parte del mismo en que semejante desplazamiento todavía no se produjo (fig. XI—32); la migración de la dislocación a través de todo el cristal da lugar al desplazamiento en el plano de deslizamiento en una distancia interatómica. El movimiento de las dislocaciones puede frenarse por diversos defectos de la red cristalina: átomos ajenos, inclusiones, otras dislocaciones, límites de los bloques de monocristales, límites de las maclas, bordes de los granos en el policristal. Semejante frenado del movimiento de las dislocaciones puede conducir a la formación de sus acumulaciones, es decir, de heterogeneidades considerables de deformación acompañadas de concentración local de tensiones, lo cual, a su vez, provoca la aparición de microgrietas gérmenes. En este caso, las condiciones de formación de las acumulaciones de dislocaciones y de microgrietas gérmenes, la magnitud de las microgrietas y, por consiguiente, también la resistencia mecánica del cuerpo vienen determinadas por las particularidades de su estructura, en especial, por las dimensiones de los planos activos de deslizamiento, lo que para un policristal es equivalente, en la primera aproximación, al tamaño de los granos; ésta es la razón de que en muchos casos la resistencia mecánica de los materiales policristalinos es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del tamaño del grano d (es decir, en este caso en la fórmula de Griffith $l_c \sim d$).

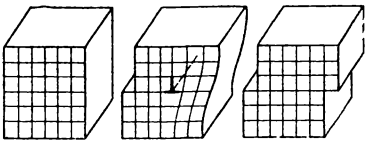


Fig. XI—32. Deformación del cristal durante el desplazamiento de la dislocación en el borde

Llegamos a una ley general que encuentra una confirmación en todos los aspectos tanto en los experimentos, como en la práctica: por regla general, la resistencia mecánica del material heterogéneo real es tanto más alta, cuanto más finamente dispersa resulta su estructura y cuanto menor es la probabilidad de presencia de heterogeneidades grandes. Los principios de creación de una estructura altamente dispersa constituyen, precisamente, la base de todos los caminos prácticos del aumento de la resistencia mecánica de los más diversos materiales: cerámica, materiales para obras de construcción, materiales para herramientas, metales y aleaciones para estructuras; los métodos conocidos de aleación, de solidificación por dispersión, de temple y endurecimiento invariablemente están encaminados hacia un propósito: el de desmenuzamiento de la estructura. Un ejemplo brillante de material de composición altamente resistente y de dispersión fina lo representa el tejido óseo de los animales.

Cabe recalcar que el medio adsortivo-activo no crea de por sí los defectos en el cuerpo, sino solamente facilita su desarrollo. A causa de ello los monocristales filiformes «ideales» exentos de defectos pueden resultar insensibles a la influencia del medio.

Otra particularidad del influjo de la estructura real del sólido sobre la intensidad de la influencia adsortiva del medio está relacionada con el hecho de que los defectos de la estructura poseen excesiva energía libre que se manifiesta, por ejemplo, como energía de los bordes de los granos del policristal $\sigma_{b.gr}$ (véase el § 2 del capítulo I). La existencia de esta «reserva» de energía relacionada con los defectos de la estructura en el sólido sometido a deformación conduce a que en presencia del medio adsortivo-activo para las grietas de destrucción resulta más ventajoso, desde el punto de vista termodinámico, desarrollarse a lo largo de tales defectos, y si bien, en las condiciones ordinarias el material policristalino puede destruirse por el cuerpo del grano, en presencia de masas fundidas activas las grietas se propagan preferentemente por los bordes de los granos. Como caso límite de esta propagación facilitada de las grietas por los bordes de los granos puede considerarse la observancia de la condición de Gibbs—Smith (véase el § 3 del capítulo III), o sea, de la condición de ventaja termodinámica en el caso de formación de una capa intercalada líquida a lo largo del borde del grano:

$$\sigma_{b.gr} \geqslant 2\sigma_{sól.\,líq}, \qquad \text{(XI—30)}$$

donde $\sigma_{b.gr}$ es la energía específica del borde del grano, y $\sigma_{sól.líq}$, la energía interfacial.

Si la condición de Gibbs—Smith se observa para una parte considerable de los bordes de los granos, entonces, la fase líquida se propaga espontáneamente, en ausencia de acciones mecánicas exteriores (se inserta en forma de capas de fase intercaladas) por el sistema de los bordes de los granos; semejantes fenómenos se observaban, por ejemplo, en los sistemas cinc policristalino—galio líquido, cloruro de sodio (y otros haluros alcalinos)—disoluciones de sales. Esta inserción de las capas intercaladas líquidas puede transcurrir con velocidades considerables (de cerca de 1 cm por 24 horas) y conduce a la formación de un original sistema disperso en el cual las partículas de la fase dispersa están separadas por capas intercaladas finas (habitualmente, de decenas de nm) de medio de dispersión. De acuerdo con los datos de A. V. Pertsov, la intensidad de desarrollo de este proceso de «dispersión cuasiespontánea» depende de la temperatura, de la composición de las fases en contacto y de las tensiones mecánicas exteriores; la aplicación de tensiones de tracción al cuerpo provoca el aumento de la velocidad de inserción de las capas intercaladas líquidas, mientras que las tensiones de compresión retardan este proceso o, en general, pueden pararlo. En los sistemas multicomponentes la propagación de la fase líquida viene acompañada de intercambio intenso de sustancia entre la fase sólida y las capas intercaladas; existe fundamento para suponer que semejante intercambio de masas durante la propagación de la fase líquida por los bordes de los granos desempeña un papel sustancial en los procesos de interacción de las rocas con las fases líquidas que se cuelan a través de éstas, es decir, en los procesos que acarrean la formación de yacimientos.

Finalmente, una particularidad más de los defectos de la estructura que determina su papel en la manifestación de la disminución adsortiva de la resistencia mecánica es el hecho de que en la mayoría de los casos la propagación de la fase líquida precisamente a lo largo de los defectos contribuye a la entrada del medio activo en la zona de predestrucción, avalando con ello la posibilidad de acción del medio sobre el proceso de desarrollo de las grietas. A este respecto, la función de los defectos de estructura («factores del grupo II»), converge estrechamente con la que desempeñan las condiciones de deformación y de destrucción («factores del grupo III»), en el caso dado, las condiciones de entrada del medio en la zona de engendramiento y desarrollo de las grietas.

Con gran frecuencia, el crecimiento de las gotas macroscópicas de destrucción viene determinado por la cinética de entrada de la fase líquida en parte superior, en particular, por las leyes generales de su flujo viscoso en la grieta. Es evidente que la solidificación de la fase líquida debe prevenir prácticamente por completo la manifestación del efecto de disminución adsortiva de la resistencia mecánica. Al mismo tiempo, también la elevación de la temperatura puede dar lugar a la disminución sustancial de la intensidad de su manifestación. Esto se debe a que con el aumento de la temperatura se facilita el flujo plástico: bajo la acción de las fluctuaciones térmicas se eliminan por reabsorción las microheterogeneidades de deformación; como consecuencia, a temperaturas elevadas, las concentraciones locales de las tensiones resultan demasiado pequeñas para iniciar el desarrollo de las microgrietas gérmenes. A raíz de ello, al aumentar la temperatura tiene lugar la transición desde la destrucción frágil del sólido en presencia del medio adsortivo-activo hacia su deformación plástica. Análogamente, puede influir también la disminución de la velocidad de deformación del sólido: durante la deformación lenta incrementa también la probabilidad de eliminación por reabsorción de las concentraciones locales de las deformaciones y de las tensiones.

En las condiciones de transición al flujo plástico el desarrollo de la grieta en el cuerpo sólido viene acompañado de su considerable deformación plástica.

También en este caso, la relación entre la resistencia mecánica y el tamaño de la grieta germen l_c se puede describir por la expresión parecida a la ecuación de Griffith:

$$P_c \sim \sqrt{\frac{\sigma^* E}{l_c}}, \qquad \text{(XI—31)}$$

sin embargo, aquí la magnitud σ^* —«energía superficial eficaz» que representa el trabajo específico (por unidad de superficie de nueva formación) de destrucción— incluye, además de la energía superficial verdadera σ, el trabajo de deformaciones plásticas por unidad de superficie de la grieta, es decir, la energía de deformaciones de la red que aparecen durante el desarrollo de la grieta. La magnitud σ^* puede superar en varios órdenes el verdadero valor de la energía superficial del sólido; al mismo tiempo, los numerosos experimentos han de-

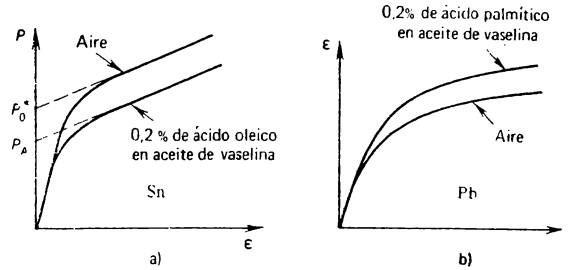


Fig. XI—33. Influencia de los medios adsortivo-activos sobre las propiedades mecánicas de los sólidos [19, 20]: *a*, disminución del límite de fluencia P^* para la velocidad constante de deformación $\dot{\varepsilon}$; *b*, aumento de la velocidad de deformación $\dot{\varepsilon}$ para el esfuerzo constante P

mostrado que la propia magnitud σ^* es sumamente sensible a la energía superficial del sólido y disminuye bruscamente al disminuir σ en las condiciones de contacto con el medio adsortivo-activo.

Entre otras condiciones exteriores que determinan la posibilidad de manifestación de la influencia adsortiva del medio sobre la resistencia mecánica de los sólidos, es necesario mencionar el carácter de las tensiones aplicadas: la disminución de la resistencia mecánica se observa, por regla general, tan sólo bajo la acción de los estados de tensión «rígidos» en los cuales prevalecen las tensiones de tracción; el papel importante pertenece también a la cantidad y el método de introducción del medio adsortivo-activo, etc.

En las condiciones en que no tiene lugar el desarrollo de las grietas y la destrucción, la deformación del cuerpo sólido en presencia del medio adsortivo-activo da la posibilidad de revelar otra forma de manifestación del efecto: la **plastificación adsortiva del sólido**. La esencia de esta forma del efecto Rebínder consiste en que los medios adsortivo-activos, al disminuir la energía superficial, facilitan el desarrollo de las nuevas superficies que siempre se produce durante la deformación del sólido. En este caso, si al cuerpo se aplica cierto esfuerzo constante, la presencia del medio aumenta la velocidad de su deformación plástica $d\varepsilon/dt$ (fig. XI—33, *b*); para la velocidad constante de deformación disminuye la resistencia a la deformación (fig. XI—33, *a*): disminuye el límite de fluencia P^*.

Según Schukin, el mecanismo de plastificación adsortiva consiste en facilitar el movimiento de las dislocaciones. Por vía experimental se ha demostrado que durante la deformación de los cristales, por ejemplo, de naftaleno y de clo-

ruro de sodio, en los medios activos con respecto a éstos aumenta la distancia en que se desplazan las dislocaciones en el proceso de deformación.

Como se ha señalado en el capítulo VII, la energía superficial puede también disminuirse por polarización de la superficie (efecto electrocapilar); en este caso, la disminución de la tensión superficial en función del aumento del potencial de superficie φ se describe por la ecuación de Lippmann (véase el § 7 del capítulo VII):

$$-\frac{d\sigma}{d\varphi}=\rho_s, \qquad \text{(XI—32)}$$

donde ρ_s es la densidad superficial de la carga. Los experimentos han demostrado que durante la tracción de los monocristales metálicos en las condiciones de polarización eléctrica de la superficie en la disolución de electrólito, es decir, durante la desviación respecto al potencial de carga cero φ_0 (así como durante la carga de las superficies en el vacío en las condiciones de aplicación de un potencial alto), efectivamente, se observa el aumento de la velocidad de deformación $\dot{\varepsilon}$ (fig. XI—34 monocristales de Pb).

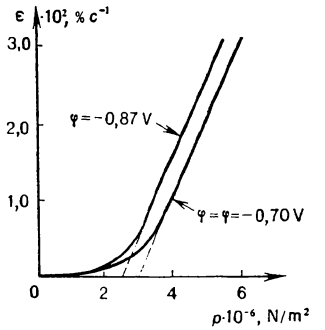


Fig. XI—34. Influencia de la polarización eléctrica de la superficie sobre la velocidad de deformación de los monocristales de plomo

Cabe señalar que en las condiciones de acción disolvente del medio sobre el cuerpo sólido sometido a deformación puede ponerse de relieve un fenómeno que guarda parecido exterior con el efecto en cuestión pero que tiene otra naturaleza: se trata de efecto Ioffe, en éste los cristales frágiles, por ejemplo, los cristales de sal gema, pueden deformarse plásticamente en agua no saturada de sal, es decir, durante la disolución de su superficie. En este caso, la manifestación de la plasticidad está relacionada no con la disminución de la resistencia al flujo plástico, como en la plastificación adsortiva, sino con el aumento de la resistencia mecánica de los cristales (resistencia al desprendimiento) como resultado de la disolución de la capa superficial que contiene defectos.

4.3. Aplicaciones del efecto Rebínder

La capacidad de los medios adsortivo-activos de facilitar considerablemente la destrucción de los sólidos se utiliza desde tiempos muy remotos durante la trituración (véase el § 5 del capítulo IV): en la molienda de la mena antes del enriquecimiento por flotación, en la molienda del cemento y en otros procesos de dispersión. Rebínder indica que la trituración fina no puede alcanzarse por vía puramente mecánica: el desarrollo de una superficie enorme requiere la ingerencia de los factores físico-químicos para gobernar los fenómenos en las superficies que surgen. En este caso, el papel de la disminución adsortiva de la resistencia mecánica consiste no solamente en facilitar la destrucción del cuerpo sólido, sino también en prevenir la agregación, en destruir los contactos de coagulación que surgen entre las partículas.

Al mismo tiempo, los componentes adsortivo-activos se utilizan en todas las partes en la composición de los líquidos lubricantes enfriadores para facilitar los diversos procesos de elaboración mecánica por corte (taladrado, tor-

neado, fresado), de pulimentado y de esmerilado, ya que todos estos procesos están relacionados con la dispersión del material que se elabora. Como ilustración de las posibilidades de utilización de los efectos fuertes de la disminución adsortiva de la resistencia mecánica en estos procesos interviene la aplicación de pequeñas cantidades de metales tensoactivos con bajo punto de fusión durante la elaboración de aceros templados y de aleaciones duras. Así, por ejemplo, en el aglutinante polímero de las muelas de rectificar junto con el polvo de diamante se introduce el de metal con bajo punto de fusión. En el curso del trabajo de la muela, a costa de la elevación de la temperatura durante el rozamiento, se funden cantidades microscópicas de metal activo el cual rebaja la resistencia mecánica de los materiales para herramientas que se elaboran, incluyendo las aleaciones duras (composiciones de polvos sinterizados de los carburos de volframio y titanio con cobalto). Una disminución brusca de la resistencia mecánica del material sometido a elaboración da la posibilidad aumentar varias veces la velocidad de elaboración con la elevación simultánea del plazo de servicio de las propias muelas de rectificar.

Los fenómenos superficiales en los procesos de dispersión no se agotan por la disminución de la energía superficial y de la resistencia mecánica como resultado de la adsorción puramente física de las moléculas. Así, por ejemplo, cuando se emplean los líquidos lubricantes enfriadores un papel importante pertenece a diferentes fenómenos mecano-químicos y de quimiosorción relacionados con la destrucción de las moléculas de sustancias orgánicas durante la acción conjunta de las tensiones mecánicas, de altas temperaturas en la zona de corte y de la interacción de las moléculas con la superficie recién formada («juvenil») del cuerpo sólido, la cual acusa actividad química elevada.

Un vasto campo de utilización de la **acción plastificante del medio** es la aplicación de sustancias tensoactivas durante el tratamiento de los metales por presión: en el trefilado, estampado y en los procesos de laminado. La plastificación de las capas superficiales del metal sometido a tratamiento al introducir en los lubricantes componentes tensoactivos disminuye sustancialmente la magnitud de los esfuerzos que es necesario aplicar para realizar estos procesos y conduce al mejoramiento de la calidad de la superficie y a la disminución del grado de acritud (nivel de tensiones internas) en las capas de metal adjuntas a la superficie. Aquí, al igual que en los procesos de corte, se manifiesta simultáneamente también la acción apantalladora universal de las capas de adsorción: éstas se oponen a la adhesión (aparición de contactos de fase) entre la superficie de la herramienta y del material elaborado a costa de su «carácter no desalojable» de la zona de contacto, especialmente, en las condiciones de quimiosorción.

Es grande el papel de los lubricantes también en el trabajo de los grupos de rozamiento de las diversas máquinas y mecanismos. En este caso las sustancias activas pueden desempeñar una función doble: en las etapas iniciales de trabajo del grupo de rozamiento éstas aceleran el desgaste y, con ello, el ajuste de las superficies de rozamiento; seguidamente, protegiendo las superficies, las mismas aseguran su desgaste mínimo. El estudio del papel perteneciente a los medios tensoactivos en los procesos de rozamiento y desgaste se destaca como una importante tarea independiente de la mecánica físico-química.

A la par con la utilización directa del efecto Rebínder tiene gran valor la elaboración de los caminos para **prevenir la acción nociva** de los medios activos, en primer lugar, en los casos en que es indispensable el contacto del material con el medio activo. Investigaciones sistemáticas de la influencia de los medios activos adsortivos y corrosivos sobre la resistencia mecánica y la durabilidad de los materiales metálicos para estructuras, en particular, en las condiciones

de cargas prolongadas y cíclicas (de fatiga) se han realizado bajo la dirección de G. V. Karpenko y V. V. Panasiuk en el Instituto Físico-mecánico de la Academia de Ciencias de la RSS de Ucrania, a la par con la elaboración de medidas eficaces de protección, incluyendo el conjunto de métodos físico-químicos y termomecánicos de modificación de la superficie.

De ejemplo característico de manifestación de la disminución adsortiva de la resistencia mecánica puede servir la explotación de los diveros adsorbentes y catalizadores: la adsorción (quimiosorción) en la superficie de la fase sólida y, por consiguiente, la disminución de la energía superficial y de la resistencia mecánica representan una condición inalienable de su funcionamiento. Aquí se pone de relieve la influencia **mutua** de la superficie del sólido y de las moléculas del medio: el contacto con la fase sólida facilita la ruptura y la reestructuración de los enlaces interatómicos en las moléculas que se adsorben; a su vez, estos procesos de adsorción y de reestructuración de las moléculas de adsorbato conducen al debilitamiento de los enlaces en las capas superficiales del catalizador. En este caso, las tensiones internas surgidas en una u otra etapa de preparación de los gránulos pueden ser suficientes para su desgaste intensificado. El proceso de destrucción se acelera por la presión de la capa sobreyacente de gránulos y, con particular fuerza, en el régimen intenso de «lecho fluidificado». Un camino eficaz para prevenir la destrucción acelerada de los adsorbentes y catalizadores es la conformación de la estructura óptima de condensación (de cristalización) con contactos de fase resistentes entre las partículas que constituyen el gránulo.

Las leyes generales —expuestas con anterioridad— de la relación de los efectos de disminución de la resistencia mecánica de los metales duros en presencia de masas metálicas fundidas con el carácter de las interacciones atómicas y el tipo de diagramas de estado, permiten pronosticar la posibilidad de caída catastrófica de la resistencia mecánica de una estructura durante la fusión de aleaciones antifricción y de recubrimientos anticorrosivos cuando se realizan diferentes tipos de soldadura, así como buscar los caminos de protección contra estos fenómenos peligrosos. Al mismo tiempo, en una serie de casos, la protección de las estructuras metálicas, que están en contacto con metales líquidos, contra la acción selectiva de la masa fundida sobre los bordes de los granos es posible por aleación del metal duro con un componente tal que es capaz, sin provocar la disminución adsortiva de la resistencia mecánica, de concentrarse en los bordes de los granos, disminuir su energía e impedir la penetración del metal líquido activo.

Una serie de nuevos resultados se ha obtenido en los últimos años al aplicar los conceptos fundamentales de la mecánica físico-química para el análisis de los procesos desarrollados en la corteza terrestre [3]. Esta dirección que se puede llamar geomecánica físico-química considera los procesos de formación y destrucción de las rocas en los cuales se pone de relieve, conjuntamente, el papel de las tensiones mecánicas y de las fases líquidas adsortivo-activas: de las masas fundidas magmáticas, fluidos de alta temperatura y disoluciones hidrotermales. Así, por ejemplo, las investigaciones experimentales directas demuestran que las masas fundidas de óxidos y silicatos pueden disminuir varias veces la resistencia mecánica de las rocas; esta circunstancia da la posibilidad de comparar la acción de las masas fundidas magmáticas parecidas por su composición en tales fenómenos como la formación de fallas en la corteza terrestre.

Haciendo el balance, se puede decir que, en dependencia del carácter de interacción de los componentes que constituyen el sólido y el medio, así como debido a las particularidades estructurales del sólido y el conjunto de las con-

diciones exteriores, pueden observarse efectos muy diversos por la forma y por la intensidad de manifestación: facilitación del flujo plástico del sólido o, por el contrario, destrucción frágil por acción de las tensiones reducidas, procesos mecánoquímicos en la zona de contacto, activación mecánica de las interacciones de corrosión, procesos que por su carácter se aproximan a la dispersión espontánea (dispersión cuasiespontánea) y verdadera dispersión espontánea que da lugar a la aparición de un sistema coloidal liófilo en equilibrio termodinámico. El complejo y variado carácter de los procesos de interacción del cuerpo sólido mecánicamente tensado y el medio que está en contacto con éste requiere un minucioso análisis multifacético de las leyes generales y de las condiciones de desarrollo de estos procesos y de su interrelación con el fin de aprovechar conscientemente (o de prevenir) el efecto Rebínder.

Bibliografía

1. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды. М.: Наука, 1979.
   Rebínder P.A. Fenómenos superficiales en los sistemas dispersos. Mecánica físico-química (en ruso)
2. Rheology. Theory and Practice, Ed. by F. Eirich. Acad. Press., New York, vol I—V 1956—1969.
3. Физико-химическая механика природных дисперсных систем. Под ред. Е. Д. Щукина, Н. В. Перцова и др. М.: Изд. МГУ, 1985.
   Mecánica físico-química de los sistemas dispersos naturales. Red. E.D. Schukin, N.V. Pertsov y col. (en ruso)
4. Reiner M. Rheology. Springer Verlag. Berlin, 1958.
5. Яминский В. В., Пчелин В. А., Амелина Е. А., Щукин Е. Д. Коагуляционные контакты в дисперсных системах. М.: Наука, 1982.
   Yaminski V.V., Pchelin V.A., Amelina E.A., Schukin E.D. Contactos de coagulación en los sistemas dispersos (en ruso)
6. Полак А. Ф. Твердение мономинеральных вяжущих веществ. М.: Стройиздат, 1966.
   Polak A.F. Solidificación de las sustancias pegajosas monominerales (en ruso)
7. Iler R.K. The Chemistry of Silica, Willey Interscience, New York 1979
8. Измайлова В. Н., Ребиндер П. А. Структурообразование в белковых системах. М.: Наука, 1974.
   Izmailova V.N., Rebínder P.A. Formación de estructura en los sistemas proteínicos (en ruso)
9. Ребиндер П. А., Влодавец И. Н.— в кн. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных систем и минералов. Рига: Зинатне, 1967, с. 5—43.
   Rebínder P. A., Vlodavets I.N. en el libro: problemas de la mecánica físico-química de los sistemas dispersos porosos y fibrosos (en ruso)
10. Покровский В. Н. Статистическая механика разбавленных суспензий. М.: Наука, 1978.
    Pokrovski V.N. Mecánica estadística de las suspesiones diluidas (en ruso)
11. Ulbrecht J., Mitschka P. Chemicke inzenyrstir nenewtonských kapylin. Praha, 1965.
12. Harris J. Rheology and non-Newtoman Flow. Longman, London, 1977.
13. Виноградов Г. В. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
    Vinográdov G.V. Reología de los polímeros (en ruso)
14. Van Olfen H. An Introduction to Clay Colloid Chemistry. Interscience, New York, 1963.
15. Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев. Наукова Думка, 1977.
    Ovcharenko F.D. Hidrofilidad de las arcillas y los minerales arcillosos (en ruso)
16. Ахмедов К. С. Структурообразование в минеральных дисперсиях. Ташкент ФАН, 1979. Ajmedov K.S. Formación de estructura en las dispersiones minerales (en ruso)
17. Осипов В. И. Природа прочностных и деформационных свойств глинистых пород. М.: Изд. МГУ, 1979.
    Osipov V.Y. Naturaleza de las propiedades de resistencia y deformación de las rocas arcillosas (en ruso)
18. Лихтман В. И., Щукин Е. Д., Ребиндер П. А. Физико-химическая механика металлов. М.: Наука, 1962.
    (Lichtman V.I., Shchukin E.D., Rehbinder R.A. Physicochemical mechanics of metals. Israel, 1964).

19. Ребиндер П. А., Щукин Е. Д.— Усп. физ. наук, 1972, т. 108, вып. I, с. 3—42. Rebínder P.A., Schukin E.D. Rev. Èxitos de las ciencias físicas (en ruso)
20. Rehbinder P.A., Shchukin E.D.—Progression Surface Science 1972, v. 3, past 2, pp. 97—188.
21. Карпенко Г. В. Влияние среды на прочность и долговечность металлов. Киев: Наукова Думка, 1976. Karpenko G.V. Influencia del medio sobre resistencia y longevidad de los metales (en ruso)
22. Environment-sensitive Mechanical Behevior. Ed. by A.R.C. Westwood. NS Stoloff. Gordon and Breuch, New York, 1966.
23. Surface Effects in Crystal Plasticity Ed. by R.M. Latanision, J.T. Fourie, Noordhoff, Leyden, 1977.
24. Westwood A.R.C., Ahearn J.S., Mills J.J. Colloids and Surfaces, 1981, v. 2, p. 1—35.
25. Advances in the Mechanics and Physics of Surfaces. Ed. by R.M. Latanision, R.J. Courtel. Hurwoodnead Press. London—New York, 1981.
26. Atomics of Fracture. Ed. by R.M. Latanision, I.R. Pickens. Plenum Press. New York, 1983.

Indice alfabético

Acidos grasos 76
sintéticos 90
Actividad superficial 57
Adsorbentes
no polares 102
polares 102
Adsorción 51 y sig.
actividad de 69
en los bordes de los granos de los sólidos 106
específica 196, 226
física 103
isotermas de 63, 70, 102
en el límite disolución—aire 57 y sig.
disolución—sólido 102
sólido—gas 59, 70
de separación de las fases condensadas 93 y sig.
de dos fases líquidas 99 y sig.
máxima (límite) 73, 104
negativa 57
positiva 57 química (véase también Quimiosorción) 103, 118, 124
trabajo (energía) de 63, 67, 73, 100, 105, 312
Aerosoles 294 y sig.
captación de los 300
destrucción de los 299
estabilidad de los 299
formación de los 297
en meteorología 297
peligro de explosión de los 299
propiedades eléctricas de los 296
Análisis por sedimentación 167 y sig.
utilización de la centrifugadora 173
Angulo interfacial de humectación (ángulo de contacto) 39, 107 y sig.
Antónov, regla de 98, 116
Arcillas 230, 231, 360

Balance hidrófilo-lipófilo 244 y sig., 311 y sig.
Bancroft, regla de 311, 312
Barrera
mecánico-estructural según Rebínder como factor de estabilidad 279, 284 y sig., 321
de potencial 283
Bingham
modelo reológico de 343, 358
tensión límite de cizallamiento 358 y sig.
Bouguer—Lambert—Beer, ley de 182

Canningham, fórmula de 295
Capas de adsorción
ecuación del estado bidimensional 64, 74
enrarecidas 62, 64
estado bidimensional de la sustancia 64
estructura de las 69, 76 y sig.
orientación de las moléculas 69, 76
de sustancias tensoactivas macromoleculares 83
salto del potencial 78
superficiales 54
Capilar(es)
ascenso 39, 44
condensación 43
constante 38
efectos de segundo género 267
fuerzas 40
ondas (de Mandelshtam) 239, 283
presión 37, 40, 46, 268
superconductividad 221
Catalizadores
como sistemas dispersos porosos 352
resistencia mecánica de los 375
Cavitación 138
Centrifugadora 15, 173
Coacervación 332
Coacervatos 258
Coagulación 262, 323 y sig.
barrera de potencial 283, 325
cinética de la 286, 324
de concentración 326
factor de retardo de la 327
lenta 288, 323
mínimo primario (próximo) de potencial 283, 325
mínimo secundario (lejano) de potencial 282, 325
en la naturaleza y en la técnica 319 y sig.
de neutralización 327
ortocinética 289
pericinética 289
rápida 286, 324, 327
termodinámica de la 262, 274
umbral de 323, 324
zonas de 324
Coalescencia de las fases dispersas 262
líquidas 316
sólidas 262
Coloides protectores 284
Conductancia superficial 221, 222
Conductibilidad superficial 221, 224

Conductibilidad eléctrica
de los diafragmas 220 y sig.
de las disoluciones de sustancias tensoactivas 245
de las espumas
determinación del coeficiente de multiplicidad 308
de las rocas y el pronóstico de los terremotos 224
de los sistemas dispersos libres 213 y sig.
Conformación de las moléculas 75, 352
Constante dieléctrica del sistema disperso 214
Contactos entre partículas en los sistemas dispersos 344 y sig.
de coagulación 345
resistencia mecánica de los 345
estudio experimental 348
de fase 347
resistencia mecánica de los 347
número por unidad de superficie 344
resistencia mecánica (fuerzas de cohesión) de los 345
Coulomb, ley de rozamiento «seco» 340
Críticos(as)
concentración de formación de micelas 245
emulsiones 237, 240 y sig.
gérmenes de la nueva fase 128, 133
temperatura 26, 94
tensión superficial (interfacial) 130, 238, 239
Cromatografía 105
Cuerpos porosos
resistencia mecánica de los 344 y sig., 365
Curie—Wulf, relación de 42
Curvas electrocapilares 234
influencia de la adsorción de sustancias tensoactivas 234, 235

Deformación por cizallamiento 337
Deriaguin, fórmula de 273
Deriaguin—Landau—Verwey—Overbeek (DLVO), teoría de 279 y sig., 325
Desmenuzamiento 152, 153 y sig.
Destilación isotérmica 262, 290 y sig.
Diafragmas 220, 222
ionoselectivos 220
Diálisis 218
Difusión 156, 157
de partículas coloidales 161, 171, 174 y sig.
rotatoria 163
superficial 293
Disminución adsortiva de la resistencia mecánica (efecto Rebínder) 362
condiciones de la manifestación 363, 372
formas de manifestación 363, 372
función de la estructura en la 363, 369
influencia de la naturaleza química del sólido 363 y sig.
en la naturaleza y en la técnica 154, 155, 373
Disoluciones micelares 257
Doble capa eléctrica 193 y sig.
influencia de la concentración del electrólito 202 y sig.
influencia de los electrólitos indiferentes 225 y sig.
no indiferentes 228, 229
influencia del pH del medio 229
parte densa de la 196
parte difusa de la 196, 198
recarga de la superficie 227
de una superficie débilmente cargada 201
fuertemente cargada 202
Detergentes sintéticos 85, 330 y sig.
físico-química de su acción 330 y sig.
Dispersión
cuasiespontánea 371, 376
espontánea 239
de un agregado de partículas 263
de una fase continua 239
y el movimiento térmico 239
de un sistema liófilo 239
de la luz 177
aparición de la coloración 182, 185
birrefringencia 186
despolarización 186
en las fluctuaciones de la concentración 187 y sig.
indicatrices de 180, 184
no polarizada 181
polarizada 180 y sig.
de Rayleigh 177
Donnan, equilibrio de 166, 218
Dorn, efecto 192
Duclaux—Traube, regla de 63

Efecto Rebínder (véase también Disminución adsortiva de la resistencia mecánica), aplicaciones del 373
Efecto de suspensión 215
Eilers—Korff, criterio de 327
Einstein, ley (fórmula del coeficiente de difusión) de 158, 287
formula del coeficiente de viscosidad 356
Einstein—Smoluchowski, teoría del movimiento browniano 156 y sig.
Elaboración de materiales 373, 374
Elástico, comportamiento 337
efecto residual 342
Electrodiálisis 221
Electroforesis 192, 210
Electroósmosis 191, 221
Emulsificación espontánea 310
Emulsificadores 310 y sig.
balance hidrófilo-lipófilo (BHL) 311 y sig.
fase sólida 314
relación hidrófilo-oleófila (RHO) 312
sustancias tensoactivas como 311
Emulsiones 309 y sig.
aplicación de las 310
concentradas 309
críticas 240
destrucción de las (desemulsionamiento) 316
diluidas 309
directas 309
estabilidad de las 309

Emulsiones
estabilización de las 310
inversas 309
inversión de fase 309
obtención de las 310
Energía del borde del grano 35
de interacción de los iones 32
de las partículas 262, 320
interna 269
de ionización 271
libre 130, 237, 262, 264
de mezclado 97, 369
de la película 267
de sublimación (evaporación) 27
superficial 97
específica 21
libre 20, 96
de los sólidos, métodos de determinación 48 y sig.
Entropía
aumento durante la adsorción de sustancias tensoactivas 67, 100
durante la dispersión del agregado 264
durante la formación de micelas 248
del sistema coloidal 129
superficial 25, 94
Equilibrio inestable 134
metaestable 283
entre los procesos de agregación y peptización 264, 274, 320 y sig.,
de las películas 266
de sedimentación-difusión 171
establecimiento del 171
Esparcimiento 107 y sig.
cinética del 117
de un líquido por la superficie de otro líquido 116
por una superficie rugosa 114
trabajo (fuerza motriz) de 109
Espumantes 125
Espumas 300 y sig.
coeficiente de multiplicidad 300, 307
destrucción de las 302, 308, 309
equilibrio hidrostático 307
estabilidad de las 303
estabilización de las 308
estructura de las 300
obtención de las 301
solidificadas 302, 333, 345
utilización de las 308
Estabilidad de los sistemas dispersos
estabilidad de agregación 262
de sedimentación 261, 263
factores cinéticos de la 276, 277
termodinámicos 276 y sig.
liófilos 239
liófobos 261
de películas finas 266, 281
temperatura como factor de la 263
teoría DLVO 280 y sig., 325 y sig.
transición a la coagulación 264, 274
Estructuras en los sistemas dispersos
alveolares 345
de coagulación 349
de condensación-cristalización
con contactos de fase 316, 320
formación de las 344
periódicas (tactoides) 329
propiedades mecánicas de las 344 y sig.
de tipo globular 344
Extinción 182

Factor entrópico 129
Fenómenos
electrocapilares 233
durante la deformación y destrucción 373
electrocinéticos 192
en la naturaleza y en la técnica 213, 224
teoría general de los 193 y sig., 205 y sig.
osmóticos 166
de transporte 220
aplicación de la teoría de Onsager 223
Fick, ley de 157
Filtración 216
Filtros 111, 299
Floculación 262
Flotación 122 y sig.
por espuma 122
bases físico-químicas de la 122 y sig.
reactivos de la 124
Fluctuaciones
de la carga eléctrica en los aerosoles 296
y la dispersión espontánea 239
y la dispersión de la luz 187
observaciones experimentales 165
teoría de las 163
Fluencia 357 y sig., 360
límite de 340, 343
Flujos en la teoría de Onsager 205
Formación de estructuras como alteración de la estabilidad 333
Formación de la estructura dispersa de cristalización 350
de estructuras
influencia del medio y de las sustancias tensoactivas 346
en la naturaleza y en la técnica 350
Formación de una nueva fase 133
cinética de la 143 y sig.
frecuencia de aparición de los gérmenes 144
germen bidimensional 148
tridimensional 148
gérmenes críticos 128, 133
heterogénea 140
homogénea 133 y sig.
modificadores 152
termodinámica de la 133
durante diferentes transiciones de fase
durante la condensación del vapor 136, 145
durante la cristalización 351
durante la ebullición 138
Formación de micelas 84, 237, 244 y sig.
concentración crítica de la 245
diagrama de estados de fase 249
fuerza motriz de la 248
en medios no acuosos 252
métodos de estudio 245
termodinámica de la 246 y sig.
Freundlich, isoterma de 71

Frumkin, isoterma de 79
método de 79
Fuerzas de atracción de dispersión 32
de atracción de las moléculas 30
en la teoría de Onsager 205
de cohesión de las partículas durante la coagulación 273
de cohesión de las partículas y la energía de interacción conforme a Deriaguin 273
estudio experimental 273
Fuerzas de interacción
de las partículas 272
de repulsión de Born 31
iono-electrostáticas 280
Fux, teoría de coagulación lenta 288

Gel 251, 265, 352
Gelatinas 259, 352
Gelatinización 352
Germen bidimensional 148
tridimensional 148
Gibbs, ecuación de adsorción 55 y sig., 61, 68, 101
factor de estabilidad (efecto) 276
Gibbs—Plateau, canales de 268, 302, 305, 307
Gibbs—Smith, condición de 116, 329, 370
Gibbs—Volmer, teoría de la formación de los gérmenes de la fase nueva 133 y sig.
Gota, presión del vapor saturado 41, 291
Gouy—Chapman, teoría de la estructura de la doble capa eléctrica 198
Griffith, ecuación de 365 y sig., 372

Hamaker, constante de 34, 268
constante compleja (eficaz) de 97, 270, 271, 328
Hamaker de (Boer, teoría de atracción 33, 268 y sig.
Hartley—Rebinder, micelas de 250
Helmholtz, modelo de la estructura de la doble capa eléctrica 193, 207
Helmholtz—Smoluchowski, ecuación de 194, 208, 222
Henry, ley de 100
Heterocoagulación 329
Hidratación
de los grupos polares 101, 250
de los iones 57
Hidrofilización 118 y sig.
Hidrofobización 118, 361
Hill, termodinámica de los sistemas dispersos 131
Hooke, ley de 337, 363
Humectación 107 y sig.
ángulo interfacial de (ángulo de contacto) 39, 107 y sig.
calor de 111
cinética de la 117
histéresis de la 114
influencia de la rugosidad de la superficie 113
limitada 109
selectiva 110
tensión superficial crítica de la 112
total 109

Impregnación 39
Interacción
de dispersión 32, 268
de inducción 32
de orientación 32
de las partículas de la fase dispersa
atracción molecular 31, 286
componente de dispersión 32, 97, 271
componente no dispersa 34, 97
estudio experimental 273, 320
en medios líquidos 272
influencia de la adsorción de las sustancias tensoactivas 285, 286
repulsión iono-electrolítica 274
Interacciones hidrófobas 67
Intercambio iónico 225, 230 y sig.
en el carbón 233
Iones
contrarios 193, 226 y sig.
determinadores del potencial 193, 228
Inundación fuera del campo 122
Isotermas
de tensión superficial de las disoluciones de sustancias tensoactivas 57, 68
de sustancias tensoinactivas 58

Jabones 86
Juren, fórmula de 39, 44

Kelvin, modelo reológico de 342
Knudsen, número de 295
Krafft, punto de 248, 249

Langmuir
aparato (balanza) de 60, 65 y sig.
isoterma de 70 y sig., 197
Laplace
fórmula barométrica de 171
ley de 37, 38, 41, 44
Látex 256
Lennard—Jones, potencial de interacción de 32
Lifshits, teoría de 271
Lippmann, ecuación de 233, 235, 373
Líquido(s)
newtoniano 356
lubricantes y refrigerantes (enfriadores) 85, 310, 373
London, interacción de dispersión 32

Marangoni—Gibbs, factor (efecto) de estabilidad 277, 279
McBain
método de 61
micelas de 251
Membranas 218, 259, 260, 316
Menisco 39, 41
Metaestabilidad 132, 133
Micelas
de orientación opuesta 231
de soles hidrófobos 212
Microcapsulación 330, 331, 332

Microemulsiones 256
Mínimo
primario (próximo) de potencial 283, 320
secundario (lejano) de potencial 282
Módulo
de cizallamiento 337, 354
de Young 30, 337, 354, 363
Molinos 153
Movimiento browniano 156 y sig., 359

Nefelometría 189
Nernst, ecuación de 195
Neumann, ecuación de 115
Newton, ley de flujo viscoso 194, 338
Nikolski, ecuación de 226, 227, 228
Nubes como sistemas dispersos 297
Número(s)
de Avogadro 158, 163, 165, 172
de transferencia en los diafragmas 220

Onsager, relación de reciprocidad 205, 214, 224
Opalescencia 177
Osmosis inversa 218

Partículas, velocidad de crecimiento 146 y sig.
Películas finas
elasticidad eficaz de las 276
como elementos de espumas 300
energía de las 270, 281
estabilidad de las 276 y sig.
de hidrocarburos 316
libres 286
del líquido humectante 266
métodos de estudio de las 302 y sig.
negras 283, 304
newtonianas (secundarias) 283, 304
primarias (ordinarias) 283, 304
ruptura de las 306
simétricas 366, 271
en sistemas biológicos (membranas) 316
tensión de las 305
tensión total de las 305
Películas de sustancias tensoactivas (STA) 76
condensadas 77
extendidas 76
gaseosas 76
sólidas 77
de tipo extendido líquido 77
Peptización 263
Perrin, determinación del número de Avogadro 163, 172
Plasticidad (flujo plástico) 340
Plastificación adsortiva del sólido 372
Poisson—Boltzmann, ecuación de 199, 204, 280
Polvos 294
Potencial
electrocinético (potencial zeta) 208 y sig., 323
mediciones experimentales 212, 213
de flujo 192
químico de la sustancia de la fase dispersa 131
de sedimentación 192, 215, 297

Presión de acuñamiento de Deriaguin 244
componentes de la 267
iono-electrostática 277
molecular 268
en las películas 266
Presión
bidimensional (superficial) 60, 65
capilar (de Laplace) 37, 46, 268
en los canales de Gibbs—Plateau 268, 302, 307
interna (molecular) 29, 30, 37
osmótica 165, 187
tangencial 24
Puentes de cristalización 351
Punto
(potencial) de carga cero 234, 373
isoeléctrico 227, 229
del sol del yoduro de plata 229
isoiónico 229

Quimiosorción 103
en la dirección de la humectación 119 y sig.
de los reactivos de flotación 124

Rayleigh, ley de 179
Recristalización colectiva 262, 333
Rebínder
efecto (véase Efecto Rebínder)
regla de igualación de las polaridades 99
Rebínder—Schukin, criterio de dispersión espontánea 239
Relación hidrófilo-oleófila 312
Reología 336
Reológic(os, as)
curvas 357
modelos 336 y sig.
Resinas de intercambio iónico 232
Resistencia mecánica de los contactos
estudio experimental 248
Resistencia teórica de un sólido (cristal) ideal 30, 365
de un sólido real 362 y sig.
Reynolds, ecuación de 279, 303
Rocas como sistemas dispersos 375

Schulze—Hardy, regla de 323
fundamentación por la teoría DLVO 326
Series liótropas (series de Hofmeister) 227, 323
Shvédov, modelo reológico 357, 358
Sinéresis 307
Sinterización 293, 349
Sistemas coloidales liófilos 130, 237, 257 y sig.
distribución de las partículas por las dimensiones 132, 240
emulsiones críticas 237, 240 y sig.
termodinámica 129, 237
Sistemas dispersos
clasificación de los 9 y sig.
libres 263
ligados 265
liófilos 126, 130, 237
liófobos 126, 130, 261 y sig.
métodos de obtención de los 126

Sistems
por condensación 126, 149
por dispersión 126, 152 y sig.
propiedades mecánico-estructurales (reológicas) de los 335
Sistemas seudoliófilos 265, 320, 328
tixotrópicos 360
Smoluchowski, fenómeno de coagulación rápida 286, 324
Soles 319 y sig.
hidrófobos
coagulación por los electrólitos (teoría) DLVO) 279 y sig.
el caso de una superficie débilmente cargada 281
el caso de una superficie fuertemente cargada 281
Soles
coloración de los 185
estabilidad de los 320 y sig.
de metales y aleaciones 154
obtención de los 150 y sig.
de oro 152, 185
sólidos 185, 333
transición a gel 265
Solubilización 253
de las moléculas de hidrocarburos 259
Stern, teoría de la estructura de la doble capa eléctrica 196, 197
Stokes, 166, 211, 295
Suspensiones 319 y sig.
Sustancias tensoactivas (STA) 57, 83 y sig.
de acción detergente 84, 330, 331
agentes dispersantes 83
agua como
anfóteras (anfólitos) 88
aniónicas 86, 234, 330
catiónicas 88, 235
clasificación por el mecanismo de acción 83, 330
descomposición biológica 85
dirección de la humectación selectiva 119
espumantes 125
estabilizadores 84
formadoras de micelas 249, 250
hidrosolubles 100, 119
humectantes 83
jabones 86
no ionógenas 88, 235, 330, 331
oleosolubles 100, 119
plastificantes 84, 321
proteínas como 89
solubilidad de las 101
Sustancias tensoinactivas 58
Svedberg—Oden, ecuación de
Szyszkowski, ecuación de 67 y sig., 119, 245

Tactoides (véase Sistemas dispersos, estructuras periódicas)
Tensión
de cizallamiento 194 y sig.
límite 340, 358
Tension(es)
internas 343, 351
lineal 109, 143, 148
superficial 21
componente dispersa 112
crítica 130
de humectación 112
interfacial 29, 94
métodos de determinación de la 43 y sig.
dinámicos 47
estáticos 43
semiestáticos 45 y sig.
Teoría macroscópica de la interacción molecular 271
Thomson (Kelvin) ley de 41, 49, 291, 298
Tixotropía 345, 350
Trabajo
de adhesión 96, 109
de adsorción 63, 67, 73, 100, 105, 312
de cohesión 28, 96, 109
de fluctuación 163
de formación del germen 128, 134
del proceso de dispersión 127
Transición
desde la coagulación hacia la estabilidad 264, 274
desde la destrucción frágil hacia la deformación plástica 371
Turbidez de los sistemas dispersos 180, 182, 320
Turbidimetría 189
Tyndall, efecto 178

Ultracentrifugadora 173
Ultrafiltración 218
Ultramicroscopia 189

Van der Waals, ecuación de 79
Viscosidad 339, 356 y sig.
diferencial 356 y sig.
según Shvédov 358
efectiva 356
einsteiniana 356
newtoniana 338, 356
Volmer, ecuación de 241

Yeso heminidratado, solidificación del 350
Young, ecuación de 107 y sig., 141